

N° d'Ordre :

Année 2004

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

## THESE

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE LILLE I**  
**Spécialité : INSTRUMENTATION ET ANALYSES AVANCEES**

*présentée et soutenue publiquement*

par

**Keun Hoo PARK**

le 14 Avril 2004

---

**CONTRIBUTION A LA MODELISATION, A  
L'IDENTIFICATION ET A LA SIMULATION  
D'UN PROCEDE DE TEINTURE DES  
MICROFIBRES DE POLYESTER**

---

*Directeur de thèse : M. Vladan KONCAR*

---

### JURY

Président	Jean-Pierre HUVENNE
Rapporteur	André MERLIN
Rapporteur	Pierre VIALIER
Examineur	Philippe GERIL
Examineur	Anne PERUWLEZ
Examineur	Lieva VAN LANGENHOVE
Directeur de thèse	Vladan KONCAR

## *Avant-propos*

*Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) et s'inscrit dans le cadre du Programme Bousier à l'Étranger, soutenu par la Gouvernement de la Corée du Sud.*

*Je remercie Monsieur Jean-Pierre HUVENNE, Professeur à l'Université de Lille 1, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.*

*Je remercie également Monsieur Pierre VIALLIER, Professeur à l'Université de Haute Alsace, pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse en acceptant d'être rapporteur.*

*Que Monsieur André MERLIN, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Henri Poincaré - Nancy I et membre du laboratoire LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois), trouve ici l'expression de mon respect pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur Philippe GERIL de l'EUROSIS (European Simulation Society), qui vient de Belgique, pour sa participation au jury de thèse.*

*Je tiens à remercier Madame Lieva VAN LANGENHOF, Professeur à l'Université de Gand, Belgique, d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je remercie également Madame Anne PERUWLEZ, Professeur à l'ENSAIT de Roubaix pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement et très chaleureusement mon directeur de thèse Vladan KONCAR, Professeur à l'ENSAIT de Roubaix, avec lequel ce fut un plaisir de travailler. En effet, dès le début il a su me faire confiance et me rendre indépendant. J'apprécie son implication sa disponibilité et son recul sur le sujet.*

*Merci également à Monsieur Jean-Marie CASTELAIN, Directeur de l'ENSAIT et à Monsieur Eric DEVAUX, Directeur du Laboratoire GEMTEX, pour l'accueil au sein de l'établissement.*

*Je tiens à remercier vivement Pascal BRUNIAUX, Maître de Conférences à l'ENSAIT, qui a participé à la relecture et à la correction du mémoire de ma thèse de doctorat.*

*Je remercie Mademoiselle Mathilde CASETTA, Maître de Conférences à l'Université Lille 1, pour son aide et ses conseils aux niveaux théorique et pratique pendant la première phase de ma thèse de doctorat.*

*Hors de l'ENSAIT, je tiens à remercier Monsieur Daniel STEEN, Professeur à l'ESTIT à Villeneuve d'Ascq qui m'a permis d'utiliser la Spectromètre dans son laboratoire.*

*Merci également aux membres du GEMTEX et de l'ENSAIT qui m'avaient encouragé avec beaucoup d'amitié:*

*Ali, Annie, Bohwon, Joseph, Christian, Christine, Djamel, Dhoua, Elisabeth, Fabien, François, Hubert, Jawade, Manuela, Maryline, Mauricio, Sabine, Sami, Samuel, Sébastien, Stéphane, Sylvie, Pascal, Xavier, Yu, ...etc*

*Finally, my last thanks go to my family :*

*- my parents, my in-laws for their support at all levels,*

*- my big brother, my big sister, my little sister, my beautiful sisters, my handsome brother and my friends from Korea.*

*I especially want to thank Bohwon who is my wife and my love.*

---

---

## SOMMAIRE

<b>1. Introduction Générale.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Microfibres de Polyester.....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Introduction.....	5
<b>1.2. Polyester.....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Structure du PET.....	9
1.2.1.1. Structure chimique.....	9
1.2.1.2. Structure interne du PET.....	10
1.2.2. Propriétés du PET.....	13
1.2.2.1. Propriétés chimiques.....	13
1.2.2.2. Propriétés thermiques.....	14
1.2.2.3. Propriétés mécaniques et physiques.....	14
1.2.3. Les oligomères.....	17
1.2.4. Fabrication des microfibres de polyester.....	18
1.2.4.1. Procédé de filage direct.....	18
1.2.4.2. Procédé de filage à deux composants .....	21
1.2.4.3. Procédé de fabrication de microfibre « <i>Melt Blown</i> ».....	22
<b>1.3. Les colorants dispersés.....</b>	<b>23</b>
1.3.1. Les colorants dispersés de type azoïque.....	24
1.3.2. Les colorants dispersés de type antraquinonique .....	25
<b>1.4. Les dispersants .....</b>	<b>26</b>
<b>1.5. Teinture des polyesters.....</b>	<b>27</b>
1.5.1. Teinture à pression atmosphérique avec les véhiculeurs.....	27
1.5.2. Teinture par foulardage-thermofixage.....	29
1.5.3. Teinture à haute température sous pression.....	30
1.5.4. Isothermes de teinture : Etat d'équilibre.....	30
1.5.5. Equilibre de teinture.....	35
<b>1.6. Vitesse de teinture.....</b>	<b>39</b>
<b>1.7. Teinture (méthode).....</b>	<b>41</b>
1.7.1. Modèles de teinture basés sur le coefficient de diffusion .....	43
1.7.2. Types de bain de teinture – Nature.....	43

1.7.2.1. Le bain de teinture infini.....	44
1.7.2.2. Le bain de teinture fini.....	45
1.7.2.3. Le bain de teinture de transition.....	45
<b>1.7.3. Equation de diffusion.....</b>	<b>46</b>
1.7.3.1. Equations de bain infini.....	46
1.7.3.2. Equations de bain fini.....	48
1.7.3.3. Equations de bain de transition.....	50
<b>1.7.4. Coefficient de diffusion.....</b>	<b>51</b>
<b>2. Diffusion des colorants dispersés.....</b>	<b>53</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>2.2. Développements théoriques.....</b>	<b>54</b>
2.2.1. Inversion des équations d'évolution des concentrations.....	55
2.2.2. Approximation de Shibusawa.....	62
<b>2.3. Méthodologie de l'expérimentation.....</b>	<b>66</b>
2.3.1. Matériaux et produits.....	66
2.3.2. Autoclave de teinture et Mesures.....	71
2.3.2.1. Prétraitement : désensimage du PET.....	71
2.3.2.2. Teinture.....	72
2.3.2.3. Post-traitement.....	72
2.3.3. Détermination de la quantité de colorant dans les fibres.....	75
2.3.3.1. Détermination de la concentration en colorant dans les fibres par spectrophotométrie basée sur le bain.....	76
2.3.3.2. Spectrophotomètre SF600 PLUS.....	76
2.3.4. DSC 2920 CE.....	79
2.3.5. Epuisement de bain, loi de Beer – Lambert.....	82
2.3.6. Détermination du coefficient de diffusion expérimental.....	87
<b>2.4. Résultats et discussions.....</b>	<b>87</b>
2.4.1. Isothermes de sorption (110°C, 120°C et 130°C, super-microfibres, microfibres et fibres.....	87

2.4.2. Dynamique de teinture ( $M_t$ et $M_\infty$ ).....	91
2.4.3. Coefficient de diffusion .....	96
2.5. Conclusion et analyse .....	99
<b>3. Modélisation de la diffusion.....</b>	<b>100</b>
<b>3.1. Définition et modélisation de la diffusion.....</b>	<b>100</b>
3.1.1. Lois de Fick.....	100
3.1.2. Diffusion et teinture.....	104
3.1.3. Etat de l’art – Modèles de diffusion.....	108
3.1.4. Etat de l’art – Modèle de diffusion Casetta – Koncar.....	113
<b>3.2. Modélisation de la diffusion dans les microfibres de polyester....</b>	<b>115</b>
3.2.1. Modèle inversé .....	116
3.2.2. Résultats expérimentaux-dynamique de teinture & coefficient de diffusion.....	121
3.2.3. Identification du coefficient de diffusion .....	127
3.2.4. Identification – résultats.....	133
<b>3.3. Conclusion.....</b>	<b>138</b>
<b>4. Simulation numérique de la teinture.....</b>	<b>139</b>
4.1. Simulation de la diffusion.....	139
4.2. Teinture virtuelle – simulation du processus global.....	144
4.3. Conclusion.....	150
<b>5. Conclusions Générale et Perspectives.....</b>	<b>151</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>154</b>

## ANNEXES

<b>Annexe 1 Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques.....</b>	<b>171</b>
<b>Annexe 2 Les blocs de l'inversion des modèles de Hill, Wilson et Newman.....</b>	<b>172</b>
<b>Annexe 3 Blocs de simulation teinture (SIMULINK).....</b>	<b>175</b>

# *INTRODUCTION GENERALE*



# 1. Introduction Générale

## 1.1. Microfibres de Polyester

### 1.1.1. Introduction

Les fibres de polyester peuvent être classées en fonction de leur titre. Nous avons d'une part les fibres dites conventionnelles : titre supérieur à 1 dtex (masse en gramme pour 10 km de fibre) et d'autre part les microfibres : titre inférieur à 1 dtex. Pendant les années 70, le titre des fibres conventionnelles se situait entre 3 et 5 dtex [LEA.92], De nos jours, d'avance du polyester, il varie générale entre 1.5 et 3 dtex [LEA.92]. Lorsque ce titre est inférieur à 0.3 dtex, ces microfibres sont appelées super microfibres, ou ultrasupermicrofibres s'il est inférieur à 0.1 dtex. Une classification est donc possible comme le montre le *Tableau 1.1* et *1.2*.

Tableau 1.1 Classification des fibres de polyester

Titre (dtex)	Classification
7.0	Grosse fibre
7.0-2.4	Fibre fine
2.4-1.0	Fibre très fine
1.0-0.3	Microfibre
0.3-0.1	Super microfibre
< 0.1	Ultra super microfibre

Tableau 1.2 Titre et diamètre des fibres

Fibre	Diamètre de fibre ( $\mu m$ )
Polyester filament, 5.5 dtex	17
US coton, grade 1	13.5
Soie	12
Polyester craqué, 1.3 dtex	11.1
Polyester filament, 0.4 dtex	6.4
Polyester filament, 0.1 dtex	3
Polyester filament, 0.05 dtex	2.1

A l'origine, pendant les années 70 [BAU.90], les microfibres avaient été conçues pour fabriquer du suède [ANO.92, HON.90, OKA.93 et BER.93], non-tissé imprégné de polyuréthane [ANO.92, HON.90, OKA.93, BER.93 et YAS.93]. Les super microfibres utilisées dans cette production étaient généralement en polyester ou en mélange polyester/polyamide.

Actuellement, les microfibres sont largement utilisées dans le secteur confection/habillement, soit seules ou soit mélangées avec des fibres synthétiques ou naturelles afin d'améliorer les propriétés des tissus. Ces propriétés peuvent être mécaniques, thermiques ou liées au toucher et à l'apparence des matières.

Par exemple, pendant les années 80, ont été conçus des tissus de polyester à haute densité avec des microfibres perméables à l'air mais imperméables à l'eau [ANO.92, HON.90, OKA.93 et BER.93].

De plus, les tissus à base de microfibres présentent, en général, d'excellentes propriétés de confort et d'esthétique. Plus récemment, au Japon, le terme *Shingosen* proposé par Kawasaki [KAW.93] désignait les nouvelles microfibres synthétiques faites essentiellement de polyester. Cependant, ce terme (*Shingosen*) possède maintenant une signification plus large prenant en compte les nouveaux procédés de fabrication des fibres mis au point pour

optimiser le tissage et l'ennoblissement de ces fibres. Ainsi, les tissus issus de ces processus ont un toucher particulier (soie, froid, sec) [KAW.93].

## 1.2. Polyester

Le polyester est actuellement la fibre synthétique la plus importante au niveau mondial et se situe à la deuxième place derrière le coton, non seulement en terme de production mais aussi en ce qui concerne son utilisation finale.

Les *Tableaux 1.3* et *1.4* détaillent ainsi l'évolution de la production de polyester et de coton depuis 1960. Le polyester, qui représentait moins de 1% de la production mondiale en 1960 constitue actuellement environ le quart de la quantité totale de fibres produites [TEX.93a]. Ce succès très rapide s'explique par son large éventail d'applications, que ce soit dans le secteur de l'ameublement, de l'industrie de l'automobile ou de l'habillement [KOS.98].

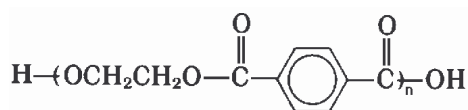
Tableau 1.3 Production mondiale de Polyester et de Coton entre 1960 et 2001 (en milliers de tonnes)

Année	Production de polyester	Production de coton
1960	122	10113
1965	456	11884
1970	1645	11784
1975	3366	11723
1980	5127	13844
1985	6502	17383
1990	8621	18997
1995	11948	18607
2001	19279	19814

Tableau 1.4 Production mondiale de Polyester et de Coton entre 1960 et 2001 (en pourcentage par rapport à la production mondiale totale)

Année	Polyester (%)	Coton (%)
1960	0.82	67.72
1965	2.42	63.09
1970	7.53	53.96
1975	14.06	48.97
1980	17.31	46.73
1985	18.32	48.97
1990	21.51	47.40
1995	27.46	45.84
2001	39.22	40.31

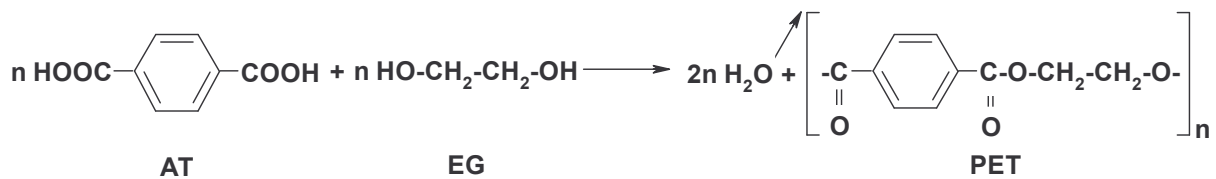
La fibre de polyester est définie comme étant « une fibre manufacturée dans laquelle la substance fibrogène est une chaîne de polymère synthétique composée au moins de 85% en poids d'un polyester obtenu à partir d'un alcool dihydrique (HO-R-OH) et de l'acide téréphtalique (*p*-HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH) » [CEN.94]. La fibre de polyester la plus couramment utilisée est le Poly(Ethylène Téréphtalate) (PET) (cf. *Figure 1.1*).



*Figure 1.1. Formule développée du PET*

Par le passé, le PET était synthétisé par polycondensation entre le Téréphtalate de DiMéthyle (TDM) et l'Éthylène Glycol (EG) (trans-estérification). Désormais la polycondensation entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol est prédominante. Cette technique présente de nombreux avantages lors de la fabrication : elle est facile à mettre a

œuvre, elle améliore la qualité du polymère, d'où une diminution des coûts de production (le retraitement du méthanol n'est pas nécessaire, la consommation d'énergie plus faible,...), et elle augmente la vitesse de polycondensation et ne requiert pas de catalyseur [KOS.98, JOH.90] (cf. *Figure 1.2*).



*Figure 1.2. Schéma réactionnel de la synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET)*

### 1.2.1. Structure du PET

#### 1.2.1.1. Structure chimique [TEX.93a, TEX.93b]

Les chaînes de PET ont la particularité de présenter un caractère rigide, due, d'une part à la rigidité du noyau aromatique et d'autre part à la faible longueur des chaînes flexibles (C-C).

Les groupes esters de la chaîne de polyester sont polarisés, l'oxygène du groupement carbonyle portant une charge partielle négative et le carbone une charge partielle positive. Cette caractéristique va conduire à la création d'interaction entre les chaînes et à la formation d'une structure semi-cristalline. Le réseau cristallin du PET est décrit sur la *Figure 1.3*.

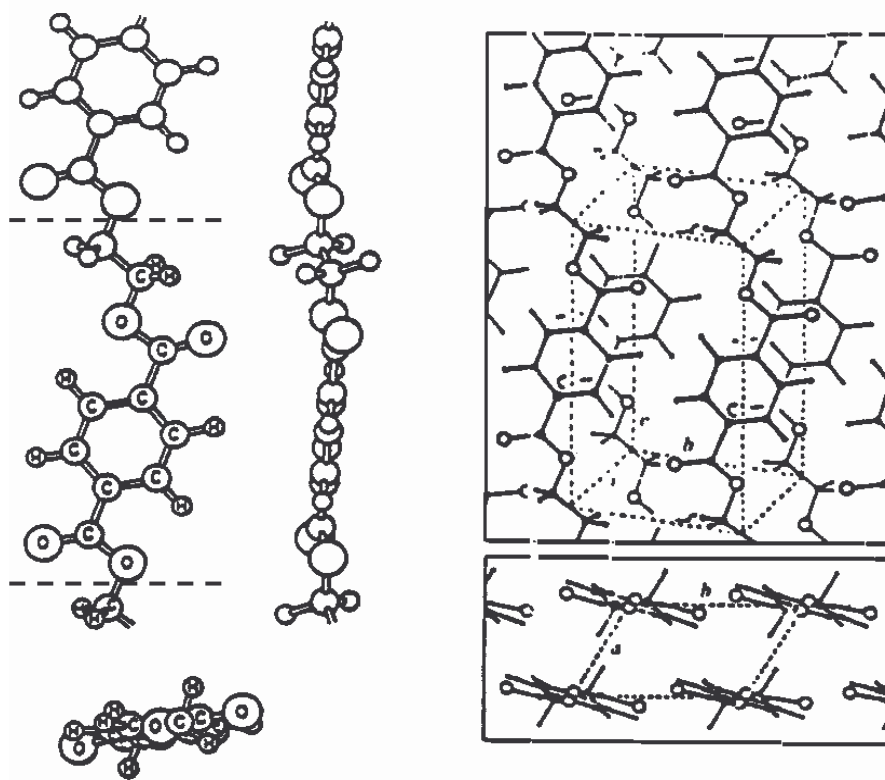


Figure 1.3. Conformation des chaînes et structure cristalline du PET

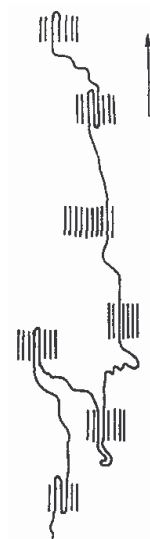
#### 1.2.1.2. Structure interne du PET [TEX.93a, WAR.95]

La structure interne de la fibre est un facteur important pour comprendre le mécanisme de diffusion d'un colorant dispersé à l'intérieur de celle-ci. Cette connaissance passe nécessairement par la compréhension de l'agencement des chaînes macromoléculaires entre elles.

Différentes régions peuvent être mises en évidence :

- Les domaines nommés cristallites dans lesquels les molécules sont disposées régulièrement les unes par rapport aux autres dans un réseau tridimensionnel régulier.
- Les régions où les molécules sont disposées de façon désordonnée qui sont quant à elles qualifiées d'amorphes.

A l'échelle microscopique, ces zones ne constituent pas deux parties distinctes car une continuité s'opère entre l'état cristallin et l'état amorphe avec différentes étapes intermédiaires possible. Une chaîne macromoléculaire évolue ainsi d'une région à l'autre (cf. *Figure 1.4*) et c'est ce caractère semi-cristallin qui explique les propriétés des fibres de PET.



*Figure 1.4. Chemin d'une chaîne moléculaire au sein d'une fibre de PET [TEX.93a]*

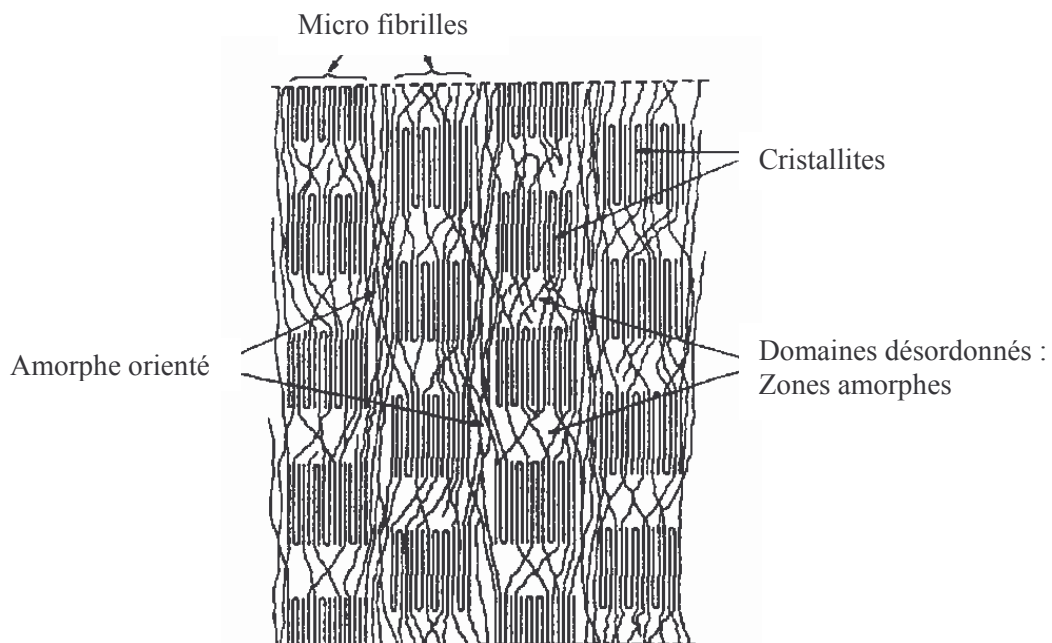
En effet, la résistance à l'allongement, la cohésion, la rigidité,... tirent leur origine des zones cristallines alors que les zones amorphes apportent la souplesse, la flexibilité, l'élasticité,... Cette zone amorphe constitue également le seul chemin possible de diffusion pour un colorant dans la fibre de polyester.

Une autre notion importante relatif à l'organisation structurale des fibres est la connaissance de l'orientation des molécules, en particulier dans les zones amorphes, car elle est primordiale pour la compréhension du mécanisme de teinture. En effet, la diminution de l'orientation des molécules dans les régions non cristallines permet d'augmenter la vitesse de diffusion des colorants et d'avoir une meilleure répartition du colorant.

Plusieurs modèles ont été proposés pour schématiser la structure des fibres textiles.

La plupart des fibres textiles sont fortement orientées et sont caractérisées par une structure fibrillaire. Les microfibrilles, qui sont les fibrilles les plus simples, consistent en une alternance de zones ordonnées (cristallines) et de zones désordonnées (amorphes). Prevorsek [TEX.93] a ainsi réalisé une représentation schématique de la structure du PET (cf. *Figure 1.5*). Dans son modèle, il distingue, outre les éléments définis précédemment, deux types de zones amorphes :

- Le premier type, purement amorphe, se situe plutôt entre les cristallites à l'intérieur d'une même microfibrille.
- Le second, qualifié d'amorphe orienté, se trouve entre les microfibrilles.



*Figure 1.5. Représentation schématique de la structure du PET par Prevorsek [TEX.93]*



Les propriétés des fibres de polyester dépendent fortement de la structure de la fibre, du poids moléculaire du polymère et des conditions dans lesquelles le fil est élaboré.

Les fibres de PET semi-cristallines présenteront donc les caractéristiques des zones amorphes (température de transition vitreuse, thermo plasticité ...) et celles des zones cristallines (température de fusion.. ).

### 1.2.2. Propriétés du PET

#### 1.2.2.1. Propriétés chimiques [JOH.90]

Le PET présente une bonne résistance aux acides minéraux faibles, même aux températures d'ébullition, et à la plupart des acides forts à température ambiante. Par contre, l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique concentré très chauds dissolvent ou détruisent les fibres de PET.

Sous l'action d'une solution alcaline concentrée et très chaude, le PET subit une hydrolyse superficielle.

L'ammoniaque et d'autres bases organiques, telles que la méthyle amine, diffusent dans la structure, initialement dans les zones amorphes provoquant une dégradation des liaisons ester et une altération des propriétés physiques.

Le PET a une résistance excellente aux agents oxydants tels que les agents blanchissants conventionnels pour le textile, et résistent aux solvants nettoyants et aux tensioactifs.

Le PET est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Seuls les dérivés aromatiques chlorés et nitrés à point d'ébullition élevée, les phénols et la N-méthylpyrrolidone ont le pouvoir de dissoudre les fibres de PET sous l'effet de la chaleur. Des solutions concentrées d'acide benzoïque et d'*o*-phénylphénol ont un effet gonflant. Le *Tableau* donné en *ANNEXE 1* indique le comportement du PET vis-à-vis des solvants et des produits chimiques.

Etant donné sa structure chimique, le PET est à la fois hydrophobe et oléophile. Le caractère hydrophobe apporte la répulsion à l'eau et un séchage rapide mais en raison de l'oléophilicité, les taches d'huile et de graisse restent difficiles à enlever.

Dans les conditions normales (65% d'humidité relative et 20°C), les fibres de polyester ont une faible hygroscopicité (taux de reprise de 0.4%).

#### 1.2.2.2. Propriétés thermiques [TEX.93]

Les propriétés thermiques des fibres de PET dépendent de leur méthode de fabrication. Les 2 transitions thermiques principales dans un polymère semi-cristallin sont la transition vitreuse, qui est caractéristique de la phase amorphe, et la fusion qui se rapporte à la phase cristalline. En raison de la présence d'unités paraphénylène et de la faible longueur des chaînes flexibles (C-C), les mouvements des segments des chaînes de polymère sont peu aisés et nécessitent une énergie thermique considérable, d'une part pour que le mouvement des chaînes puisse se produire dans les zones amorphes et d'autre part pour que les cristallites se désorganisent. Les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de fusion ( $T_f$ ) sont donc élevées ; elles se situent généralement autour de 80°C ( $T_g$ ) et de 250°C ( $T_f$ ) dans le cas du polymère. Dans le cas de la fibre, la valeur de la température de transition vitreuse peut augmenter avec l'augmentation de l'orientation des chaînes de polymère. Ainsi, la valeur de la température de transition vitreuse pour la fibre de polyester se situe entre 90 °C et 110 °C [CLE03a et CLE03b].

#### 1.2.2.3. Propriétés mécaniques et physiques [RAI.65]

Le pourcentage de cristallinité est un paramètre important pour la détermination des propriétés physiques d'une fibre. Les différentes méthodes de mesure du degré de cristallinité

(par exemple : densité, dispersion de rayon- $X$  de large-angle, mesure d'enthalpie) soulignent différents aspects et mènent donc à des valeurs quantitativement différentes.

*a) Méthode de mesure de la densité*

De façon générale, la cristallisation d'un polymère s'accompagne d'une augmentation de sa densité, la masse volumique de la phase cristalline étant plus élevée que celle de la phase amorphe. Par conséquent, la mesure de la densité des fibres peut-être utilisée pour évaluer indirectement le taux de cristallinité. La mise en évidence du caractère partiellement cristallin des polymères conduit à définir un taux de cristallinité. Il convient de définir deux taux de cristallinité suivant que l'on considère la fraction en volume  $X_v$  ou la fraction en poids  $X_p$ .

$$X_v = \frac{\text{volume de domaine cristallin}}{\text{volume totale}} \quad (1.1)$$

$$X_p = \frac{\text{masse de domaine cristallin}}{\text{masse totale}} \quad (1.2)$$

La masse totale  $M$  du filament est égale à la somme de la masse cristalline  $M_c$  et de la masse amorphe  $M_a$ , soit :

$$M = M_c + M_a \quad (1.3)$$

Ce qui est identique à :

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a \quad (1.4)$$

avec  $\rho$ ,  $\rho_c$ ,  $\rho_a$  représentant respectivement la masse volumique totale, cristalline et amorphe,

et  $V$ ,  $V_c$ ,  $V_a$  le volume total, cristallin et amorphe. De la même manière, le volume totale  $V$  est égal à la somme du volume cristallin  $V_c$  et du volume amorphe  $V_a$  soit :

$$V = V_c + V_a \quad (1.5)$$

en combinant les équations (1.4) et (1.5) on obtient,

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_a (V - V_c) \quad (1.6)$$

on en déduit la fraction cristalline en volume :

$$X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (1.7)$$

La fraction en poids est définie par :

$$X_p = \frac{M_c}{M} = \frac{V_c \rho_c}{V \rho} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \quad (1.8)$$

La densité du PET amorphe ( $\rho_a$ ) est  $1.33 \text{ g/cm}^3$ , mais au fur et à mesure que l'orientation et la cristallinité augmentent cette densité ( $\rho$ ) peut aller jusqu'à  $1.38$  à  $1.40 \text{ g/cm}^3$ .

La valeur obtenue pour un PET purement cristallin ( $\rho_c$ ) est  $1.455 \text{ g/cm}^3$ .

*b) Méthode par mesurer l'enthalpie [SIC.00]*

Généralement, la cristallinité ( $X$ ) de la fibre est alors déterminée en utilisant l'équation suivante (1.9). La chaleur de la fonte ( $\Delta H_m$ ) et la cristallisation froide ( $\Delta H_c$ ) sont déterminées en intégrant les secteurs ( $J/g$ ) sous les crêtes du diagramme de Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).

$$X(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (1.9)$$

Dans cette équation, la chaleur de fusion et la cristallisation froide sont exprimées en termes de  $J/g$ . Le terme  $\Delta H_m^\circ$  est une valeur de référence et représente la chaleur de la fonte si le polymère étaient 100% cristalline. Pour la fibre de polyester, cette valeur est 140.1  $J/g$ .

### 1.2.3. Les oligomères [BUR.95, BAU.73]

Lors de la préparation du PET, des substances de faibles poids moléculaires appelés oligomères peuvent se former simultanément.

Ces oligomères restent englobés dans le polymère et se retrouvent après filature dans la fibre synthétique. Comme certaines de leurs propriétés chimiques ou physiques sont très différentes de celles du polymère, leur présence dans la fibre peut poser des problèmes, en particulier pendant les opérations de bobinage et de teinture.

Ainsi, les fibres de polyester renferment en moyenne de 1.5 à 3.5% d'oligomères qui peuvent migrer au cours de la teinture. La migration de ces constituants augmente avec le temps et la température. Ce sont principalement des oligomères cycliques (trimères) du téréphtalate d'éthylène glycol qui ne sont que très peu solubles dans l'eau.

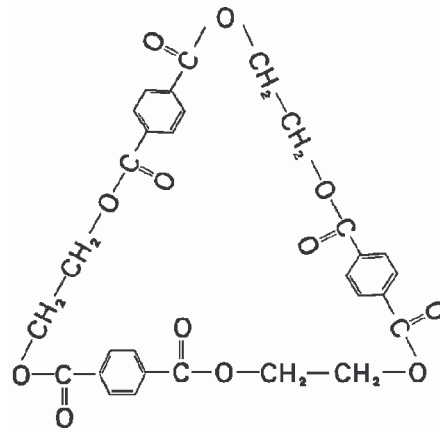


Figure 1.6. Oligoester cyclique (trimère) Point de fusion : environ 315°C

Les oligomères sont tout d'abord finement dispersés dans le bain de teinture à 125-130°C, ils peuvent s'agglomérer au cours du refroidissement et se déposer sur la matière textile et dans l'appareil de teinture.

#### 1.2.4. Fabrication des microfibres de polyester

Nous allons présenter plusieurs méthodes de fabrication des microfibres dans cette section.

##### 1.2.4.1. Procédé de filage direct

Le filage direct est le processus de fabrication des microfibres utilisé le plus souvent en Europe (cf. *Figure 1.7*). Il peut être réalisé sur les machines de filage traditionnelles et utilise des polymères standards. Trois méthodes différentes de filage direct peuvent être définies :

- Filage à haute vitesse,
- Etirage direct,
- Etirage partiellement réalisé ou *POY* (Partially Oriented Yarn) en anglais.

Au moment du filage, les grains de polymère préalablement filtrés de façon à éliminer les matières étrangères et les particules sont acheminés dans des fondoirs où ils sont fondus. Le polymère fondu est ensuite envoyé sous pression sur une plaque de filière comportant plusieurs plages de 3 à 200 orifices pour l'élaboration des fils et une plage de 500 à plusieurs milliers d'orifices pour l'élaboration des fibres. Les orifices sont dispersés de manière à éviter les collages entre brins alors que le polymère est encore chaud. La vitesse moyenne de passage du polymère fondu dans les orifices est de 5 à 20 *m/min*. [ANT.89]

Au niveau de chaque plage, les filaments sont refroidis dans un courant d'air diffusé soit par une plaque verticale soit par un système circulaire. Ensuite, les filaments sont réunis pour former le fil lorsque la température devient inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$ . Les fils refroidis sont enroulés sur des bobines.

En générale, la vitesse d'appel des fils sur les bobines est comprise entre 1000 et 2000 *m/min*. Ceci entraîne une déformation importante du polymère fondu en dessous des orifices de la filière. Le taux d'étirage entre la sortie de la filière et la fin de refroidissement du filament est alors de 200 à 400%. Le diamètre du filament décroît de façon continue entre la filière et le dispositif d'appel. Cet étirage important se traduit toutefois par une faible orientation macromoléculaire qui induit un retrait thermique. Cette orientation se produisant dans la zone de basse température située au-dessus du point de transition vitreuse  $T_g$  est conservée, car les temps de relaxation du polymère deviennent plus longs que les temps inhérents au procédé.

Tous les paramètres du procédé industriel de filage doivent être réglés avec précision afin d'éviter les dégradations du polymère. De même, la géométrie des orifices doit être régulière et les états de surfaces absolument identiques.

En ce qui concerne la filtration, les pressions varient selon les polymères entre 100 et 500 *bars*.

Le procédé de filage à haute vitesse consiste à régler la vitesse d'appel sur la bobine de l'ordre de 5500 à 8000  $m/min$ . Ainsi, on obtient directement et sans organe intermédiaire, des fils étirés, également désignés sous le nom anglais de Super Speed Yarn (SSY). Toutefois, les problèmes technologiques importants rendent ce procédé difficilement utilisable.

Un autre procédé de fabrication de microfibres de polyester appelé étirage direct donne des résultats intéressants. Au lieu d'être bobiné, le fil refroidi sortant de la filière peut être repris par un rouleau délivreur tournant à vitesse  $V_1$  et un rouleau étireur tournant à vitesse  $V_2$ , avec  $V_2 > V_1$ . Un dispositif de traitement thermique sépare ces 2 rouleaux. Ainsi, des fils "plats" sont directement obtenus par étirage à la suite du filage. La vitesse  $V_2$  du rouleau étireur est de l'ordre de 3000 à 4000  $m/min$ . Le fil désigné par les initiales anglaises POY est obtenu en appelant sur une bobine tournant à vitesse suffisante (3000 à 5000  $m/min$ ) le fil qui sort de la filière. Ce fil peut être utilisé directement dans certaines applications.

Les limites de la méthode de filage direct sont imposées par la finesse de la microfibre. En fait, le polyester ne peut pas être extrudé en dessous de 0.15  $g/min$  en raison des casses possibles de la microfibre. Les microfibres obtenues par ce procédé ont en général leur titre entre compris 0.3 et 1 dtex. La réduction des orifices de la filière ne permet pas de diminuer à l'infini le titre des microfibres. De plus, ces changements importants de la structure même de ces microfibres fonction de leur titre induit aussi des changements des propriétés mécaniques.

D'autre part, le procédé d'étirage à haute vitesse génère des microfibres particulièrement adaptées aux matières textiles tissées alors que les microfibres POY sont adaptées à l'industrie de la maille.



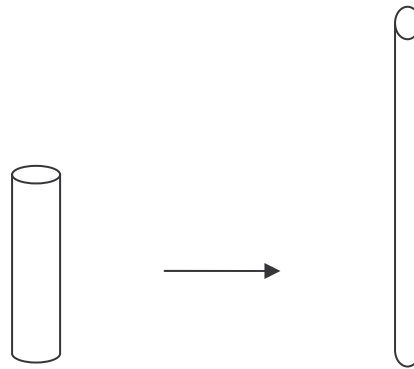


Figure 1.7. Fabrication de microfibre par le filage direct et l'étirage

#### 1.2.4.2. Procédé de filage à deux composants

Le procédé de filage direct étant limité au niveau du titre des microfibres un nouveau procédé de filage à deux composants a été développé initialement par DuPont<sup>®</sup>. Ce procédé consiste en l'utilisation des filaments bicomposants. Les deux composants n'interviennent qu'au moment du filage des filaments. L'un des composants est ensuite éliminé par un procédé chimique, thermique ou mécanique. Cette élimination intervient soit au stade du filament soit ultérieurement au stade du tissu ou du vêtement.

Les filaments bicomposants ont des titres de l'ordre de 2 dtex. Mais, après élimination d'un des composants, les microfibres restant ont des titres allant de 0.2 à  $1.1 \times 10^{-4}$  dtex suivant la forme de celles-ci (cf. Figure 1.8).

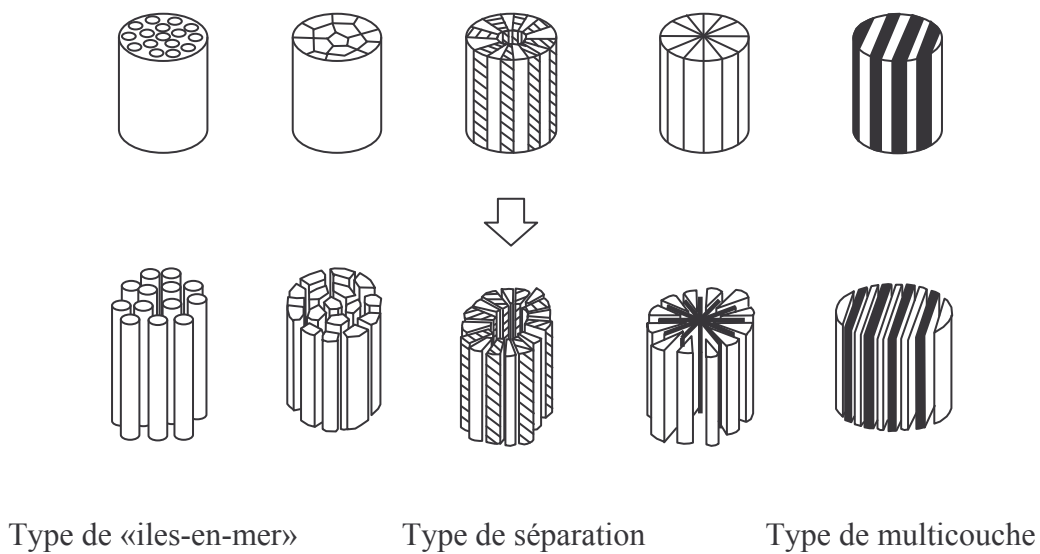


Figure 1.8. Fabrication des microfibrilles par le filage à deux composants

La technique de séparation (ou d'élimination tissu) a été développée par Okamoto pendant les années 1960 [OKA.93]. Les deux composants utilisés sont typiquement Polyamide/Polyester ou Polyoléfine/Polyester. Après le tissage, le tissu est exposé à des solvants entraînant la dissolution, au moins partielle, de l'un des deux polymères du filament. Une autre technique de fibrillation utilise des agents chimiques provoquant un retrait différentiel des deux composants. Ou encore, une autre solution consiste à prévoir un traitement physique combinant activité thermique et sollicitation mécanique.

#### 1.2.4.3. Procédé de fabrication de microfibre «Melt Blown»

Les microfibrilles générées par ce procédé sont essentiellement destinées à la production des non-tissés. Le matériel de production comporte un orifice de filage du polymère en fusion à travers lequel celui-ci est forcé sous pression (le diamètre de l'orifice est inférieur ou égale à 0.4 mm). Autour de l'orifice de filage un système de soufflage génère un jet d'air chaud. Cet air sous pression entraîne, à grande vitesse, le courant de polymère en fusion sortant de l'orifice de la filière et l'étire simultanément, jusqu'au moment où il se fractionne

naturellement en microfibrilles. Ces microfibrilles sont ensuite solidifiées par un courant d'air froid et sont recueillies sur un tamis pour produire un non tissé.

Il est important de remarquer que les procédés de filage direct ainsi que celui de « *Melt Bolwn* » génèrent directement des fils multi-micro-filamentaires, tandis qu'avec les procédés à deux composants on file tout d'abord un filament composite utilisé tel quel pour la fabrication du tissu avant d'être divisé en microfibrilles par un traitement approprié. L'avantage de cette technique réside dans le fait que la résistance du fil se trouve accrue pendant la réalisation de l'article. Les déformations ainsi que les casses des microfibrilles sont moins fréquentes. Les produits obtenus sont aussi plus gonflants.

### **1.3. Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés ont été développés dans les années 1920 pour la teinture de l'acétate de cellulose. Les développements de ce type de colorant ont continué essentiellement dans le but de l'utiliser avec des nylons et des polyesters. Dans les années 1950 et 1960 en parallèle avec l'augmentation phénoménale de la production de polyester, la quantité des colorants dispersés produits augmentent aussi. Actuellement plus de 90% des colorants dispersés produits sont utilisés pour la teinture des polyesters et leurs dérivés, tous les grands producteurs de colorants ont au moins une gamme de colorants dispersés dans leurs programmes de production. L'intérêt économique de ces colorants est évident de par l'augmentation annuelle de la consommation des fibres textiles dans le monde et une utilisation des fibres de polyester de plus en plus importante.

La *Figure 1.9* propose une représentation possible du mouvement des molécules du colorant dispersé pendant le processus de teinture. Ce processus de teinture sera analysé de façon plus détaillée dans le *Chapitre 1.5*.

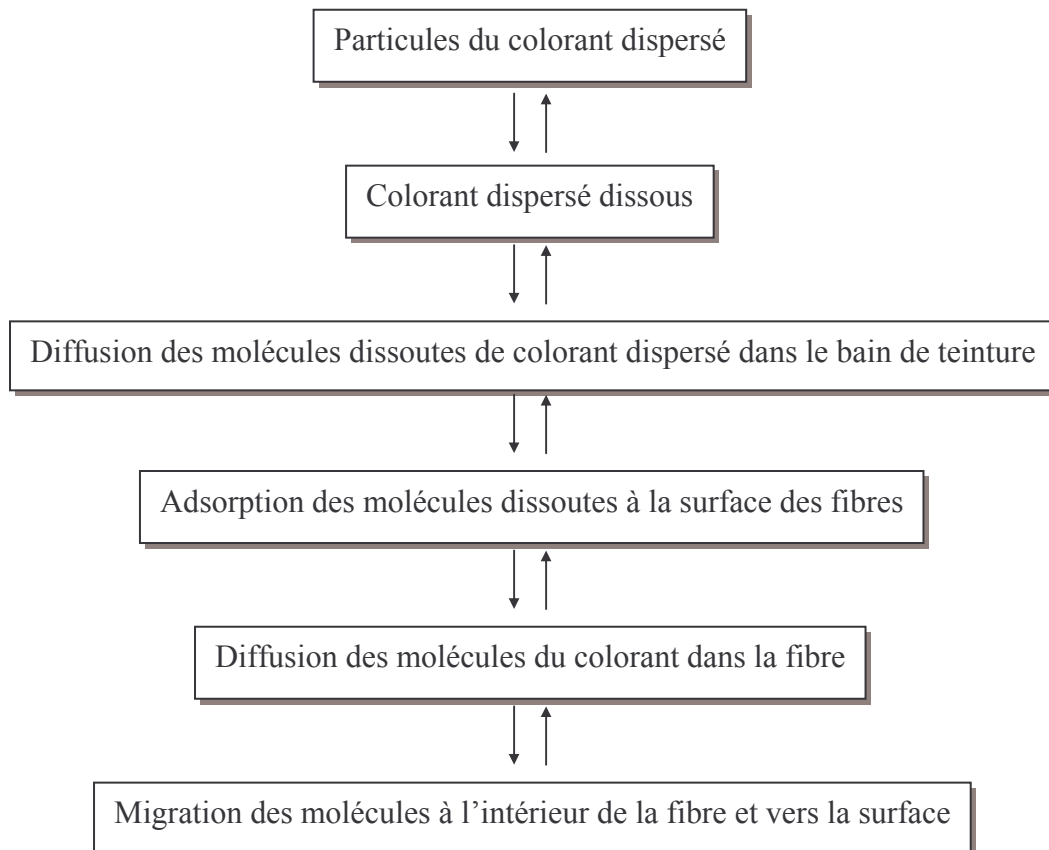
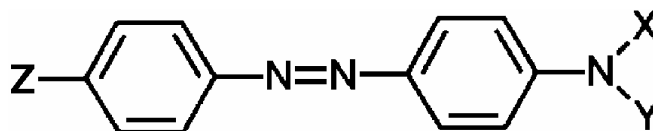


Figure 1.9. Mouvement possible de molécules du colorant dispersé pendant le processus de teinture

Les colorants dispersés appartiennent pour la plupart d'entre eux, à deux familles chimiques principales : Les autres colorants dispersés appartiennent à d'autres structures chimiques très minoritaires (nitrodiphénylamine, méthine, aminocétone etc)

### 1.3.1. Les colorants dispersés de type azoïque

La gamme de couleur pour ce type de colorants est très large. Il existe très peu de colorants de type diazoïque et les colorants azoïques sont principalement monoazoïques dérivés de l'azobenzène comme le montre la forme générale (cf. Figure 1.10).



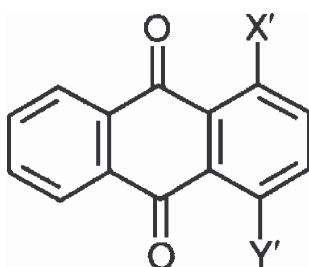
où  $X$  et  $Y$  sont des groupements alkyles ou alcools  
et  $Z$  est un groupement alkyle, amine, nitro,...

Figure 1.10. La formule générale du colorant dispersé de type azoïque

### 1.3.2. Les colorants dispersés de type antraquinonique

En général, les colorants dispersés de type antraquinonique sont plus complexes à synthétiser et donc plus coûteux que les colorants azoïques. Cependant la taille des molécules est plus petite ce qui rend plus facile son utilisation dans un procédé de teinture. Ces colorants sont aussi mieux adaptés pour des coloris clairs (par exemple, le bleu ciel est précisément toujours obtenu par l'utilisation des colorants antraquinoniques).

La Figure 1.11 donne un exemple de représentation de colorant antraquinonique.



où  $X'$  et  $Y'$  sont des groupements amines, amides et amino-alcools

Figure 1.11. La formule générale du colorant dispersé de type antraquinonique

## 1.4. Les dispersants

Le rôle des dispersants pendant le processus de teinture est très important et consiste en l'amélioration des propriétés des colorants dispersés. En réalité, les dispersants empêchent l'agglomération et facilitent une fragmentation plus poussée.

Les composés généralement utilisés comme dispersants appartiennent principalement à deux classes [MUR.71, DAT.93, JOH.90].

- Produits de condensation de composés aromatiques contenant des groupements sulfonés,
- Sulfonates de lignine.

En parallèle avec la fonction de faciliter la dispersion du colorant dans l'eau, la fonction principale des dispersants est de maintenir la stabilité de la dispersion, particulièrement à haute température. Il est important de noter que les poudres commerciales de colorants dispersés contiennent, en moyenne, environ 60% en poids d'agent dispersant. L'agent dispersant est adsorbé à la surface des particules de colorant avec sa partie polaire chargée négativement vers l'eau. Lorsque la concentration en dispersant atteint la concentration micellaire critique, des micelles se forment. Ces micelles prennent une forme sphérique dont la partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur. Les colorants dispersés ont alors tendance à se dissoudre dans les micelles ce qui lui confère une solubilité apparente plus importante.

Les dispersants sont également importants pour la stabilité des dispersions des colorants.

Les agents dispersants sont dans la plupart des cas de type anionique polyélectrolyte contenant des produits sulfonés variés aromatiques et des sulfonates de lignine. Les autres phénomènes rencontrés sont l'agrégation et l'agglomération consistant en un regroupement de particules. Dans le cas de l'agrégation, les particules sont attachées par les faces des cristaux,

dans le cas de l'agglomération les particules se touchent uniquement à l'endroit des angles ou des coins, formant ainsi une structure plus lâche [PAR.73].

Ces deux phénomènes sont favorisés par les facteurs qui altèrent l'action stabilisante des dispersants et qui augmentent la probabilité de chocs heurts entre les particules (augmentation de la température et de la concentration des colorants)

## **1.5. Teinture des polyesters**

En raison de la température de transition vitreuse du polyester qui est d'environ 80°C, la vitesse de diffusion des colorants dispersés à l'intérieur de la fibre est faible aux températures usuelles de teinture (100°C). On doit donc utiliser des procédés de teinture particuliers :

- Teinture à pression atmosphérique avec véhiculeurs
- Teinture en continue par foulardage-thermofixage.
- Teinture à haute température et sous pression

Nous allons analyser ces trois méthodes de teinture dans les chapitres suivants.

Toutefois, la modélisation de la teinture des microfibrilles de polyester réalisée dans le cadre de nos recherches concerne essentiellement la teinture à haute température et sous pression.

### **1.5.1. Teinture à pression atmosphérique avec véhiculeurs**

Seulement un pourcentage faible des fibres de polyester est traité actuellement par cette méthode.

L'inconvénient majeur de cette technique de teinture concerne l'utilisation de quantités importantes des véhiculeurs. De plus, il est nécessaire d'utiliser les colorants dispersés de faible et de moyenne énergie, ce qui limite fortement le choix. Cela s'explique par le fait que

les fibres ne sont pas suffisamment ouvertes pour accepter les « grosses » molécules des colorants dispersés à haute énergie. Ainsi, ces « grosses » molécules diffusent mal dans les fibres.

Habituellement, le bain de teinture contient les colorants dispersés, l'agent dispersant, 4-8% de quantité de colorant ou véhiculeurs et d'autres matières auxiliaires si nécessaire. De nombreux colorants dispersés sont sensibles au pH basique à des températures élevées, le pH du bain de teinture est souvent compris entre 4.5 et 5.5 avec de l'acide acétique.

En pratique, les fibres de polyester sont introduites dans le bain de teinture à 50°C et la température est ensuite graduellement élevée jusqu'à ébullition. La teinture continue à cette température pendant approximativement 1h 30min. Les fibres sont ensuite rincées et séchées.

Il existe de nombreuses théories pour expliquer le mécanisme d'action des véhiculeurs. L'une des premières, aujourd'hui réfutée par des analyses spectro-photométriques de système colorant-véhiculeur, suggère la formation d'un complexe lâche entre le colorant et le véhiculeur. Ce complexe est susceptible d'aller plus aisément dans la fibre que les molécules de colorants seuls.

Une autre hypothèse [VIC.54] concernant le mode d'action du véhiculeur est la formation possible d'une couche de véhiculeur à la surface de la fibre. La richesse en colorant de cette couche est un facteur à prédominant pour la teinture. Millson [MIL.51] avait également observé au microscope la présence de gouttelettes de véhiculeurs à la surface des fibres de polyester dans le bain de teinture. Cependant, bien que le tripropyl phosphate forme un film autour de la fibre, il n'agit pas comme un véhiculeur par rapport à la fibre de polyester.

D'autres équipes de recherche ont essayé d'associer la montée du véhiculeur sur le substrat à une augmentation de l'imprégnation en eau des fibres hydrophobes. Ainsi, un milieu est créé acceptant plus facilement le colorant dispersé partiellement soluble.



Cependant, certains composés tels que le diphenyle ne possèdent pas de groupement hydrophile mais sont toutefois des véhiculeurs efficaces [SAL.60]. Il est certain que la sorption des véhiculeurs modifie les dimensions de la fibre qui peut gonfler ou se rétracter [KAR.56]. Cependant, aucune relation ne peut être établie entre ces changements de dimension et l'efficacité du véhiculeur. En fait, il existe des véhiculeurs très efficaces qui ne changent pas les dimensions de la fibre.

Une autre théorie suppose un relâchement de la structure compacte de la fibre pour laquelle le véhiculeur est adsorbé par la fibre d'une manière comparable aux colorants dispersés [FOR.58]. De cette manière, les véhiculeurs écartent les molécules des chaînes de polymères pour faciliter la diffusion des molécules de colorant dans les nouveaux espaces alors créés.

Plus récemment, les chercheurs ont observé une diminution progressive de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de véhiculeur. Ceci modifie les propriétés thermomécaniques et tinctoriales de la fibre [VIC.54].

Les principaux inconvénients des véhiculeurs sont leur toxicité et leur odeur déplaisante. Il est aussi très difficile d'enlever entièrement le véhiculeur de la fibre même après plusieurs lavages vigoureux.

### **1.5.2. Teinture par foulardage-thermofixage**

Cette technique de teinture est appelée aussi procédé « *Thermosol* » car la teinture de la fibre est obtenue thermiquement. Elle a été mise au point en 1949 par DuPont sous ce nom.

La méthode consiste à foularder le polyester avec les colorants dispersés puis à sécher et finalement à thermo-fixer à haute température (200-210°C), à cette température la vitesse de teinture est très élevée.

### 1.5.3. Teinture à haute température sous pression

Les meilleurs résultats de teinture sont obtenus lorsque la température du bain varie entre 130°C et 135°C. Dans ces conditions de teinture, les propriétés suivantes sont obtenues :

- Stabilité des couleurs au lavage et solidité,
- Unisson correct,
- Possibilité d'éliminer l'utilisation des véhiculeurs,
- Possibilité d'utiliser une gamme étendue des colorants dispersés.

La teinture sous pression à des températures moins élevées (<120°C) n'est pas recommandée. Les véhiculeurs peuvent être utilisés à faible quantité afin d'améliorer l'unisson. Les températures de bain comprises entre 130°C et 135°C assurent une diffusion optimale des colorants dispersés dans les fibres de polyester sans véhiculeur.

Toutefois, les colorants à moyenne et à haute énergie sont préférables assurant une meilleure stabilité des couleurs, une résistance optimisée au lavage et une tendance moindre à se sublimer.

Il est aussi intéressant de comparer les effets de la température en tenant compte de la durée nécessaire de teinture pour obtenir une même nuance. Ainsi, selon Rochas [ROC.60], pour obtenir une même nuance de couleur, il faut 11 secondes à 200°C, 15 min à 125°C et 5 jours à 60°C. Selon Merian [MER.63], la vitesse de teinture est 200 fois plus importante à 130°C qu'à 100°C.

### 1.5.4. Isothermes de teinture : Etat d'équilibre

Pour pouvoir déterminer les isothermes de partage, il est nécessaire que toutes les mesures soient faites lorsque le système de teinture est à l'équilibre, c'est un équilibre

physico-chimique dynamique. Bien que les propriétés macroscopiques ne varient pas, un échange a toujours lieu entre le bain et la fibre, la vitesse d'adsorption du colorant par la fibre est égale alors à la vitesse de désorption.

On considère que l'on est à l'état d'équilibre lorsqu'une augmentation de la durée de teinture n'entraîne aucune modification de la concentration du colorant dans la fibre.

« *L'isotherme de sorption* » illustre le résultat de teinture obtenu à partir des expériences réalisées jusqu'à la situation d'équilibre. Le terme « *isotherme de sorption* » signifie aussi « *isotherme de partage* » dans la mesure où il reflète la manière dont le colorant est réparti entre deux phases : le bain de teinture et la fibre. Il a été établi que la plupart des isothermes de teinture avaient une forme proche de l'un des 3 isothermes suivantes : *Langmuir*, *Freundlich*, *Nernst* (cf. *Figure 1.12*), ou d'une combinaison de plusieurs de ces isothermes.

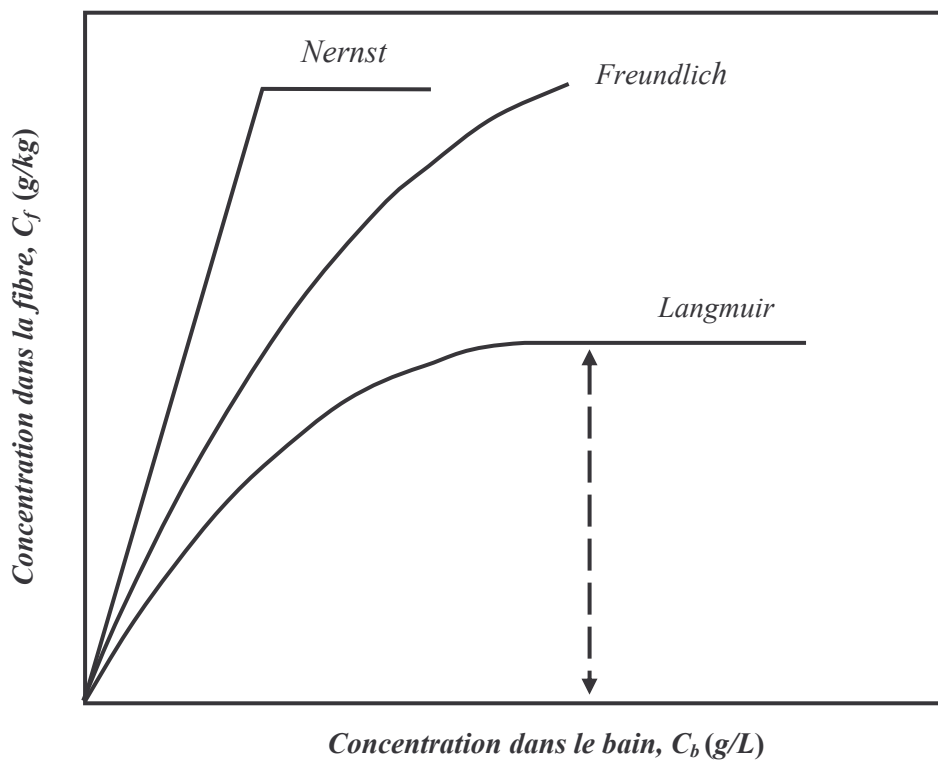


Figure 1.12. Isothermes d'adsorption

*a) Isotherme de Langmuir*

L'isotherme de Langmuir est basée sur l'hypothèse fondamentale de l'existence d'une couche adsorbée sous forme mono moléculaire. Cette disposition particulière étant due à la rapide diminution des forces intermoléculaires avec la distance. Deux autres hypothèses sont également évoquées :

- L'adsorption est localisée,
- La chaleur d'adsorption est indépendante de la surface.

Ainsi pour un système fibre-colorant, ces trois hypothèses peuvent être exprimées comme suit :

- L'adsorption des colorants se fait sur des sites spécifiques.
- Lorsqu'un site est occupé par un colorant, il est saturé et incapable d'adsorber plus.
- La chaleur de sorption est indépendante du nombre de molécules de colorant déjà adsorbées.

Initialement, Langmuir a établi ses équations pour expliquer l'adsorption de gaz sur une surface métallique. Toutefois, ces équations sont adaptées pour expliquer l'adsorption des colorants par les fibres textiles.

On peut raisonnablement présumer que les solides ont une zone périphérique qui peut adsorber une partie du colorant  $C_f$  lorsque la concentration en colorant dans la solution est  $C_b$ , que le nombre total de sites qui peut être adsorbé est  $S$ , et que le nombre de sites inoccupés est  $S-C_f$ . Le taux d'adsorption  $R_f$ , selon la loi d'action de masse, doit être proportionnel au nombre de sites inoccupés disponibles pour les molécules de colorant et à la fréquence avec

laquelle les molécules de colorant vont bombarder ces sites. Celle-ci est proportionnelle à la concentration de colorant en solution. La température est maintenue constante pour obtenir un isotherme. A cette température, certaines molécules de colorants adsorbées ont une énergie cinétique de vibration suffisante pour conduire à une désorption. Le taux de désorption  $R_2$  doit être proportionnel au nombre de molécules adsorbées :

$$R_1 = k_1(S - C_f) \times C_b \quad (1.10)$$

$$R_2 = k_2 C_f \quad (1.11)$$

Lorsque l'équilibre est atteint, le taux de colorant désorbé est égal au taux de colorant adsorbé  $R_1 = R_2$ .

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(S - C_f) \times C_b}{C_f} = \frac{1}{K} \quad (1.12)$$

Cette équation correspond à l'isotherme de Langmuir illustré par la *Figure 1.12*.  $K$  ne peut être calculé que si  $S$  est connu. On l'utilise donc sous la forme :

$$C_f = K(S - C_f) \times C_b \text{ ou } C_f = \frac{KSC_b}{1 + KC_b} \quad (1.13)$$

$$\frac{1}{C_f} = \frac{1}{KS} \times \frac{1}{C_b} + \frac{1}{S} \quad (1.14)$$

Dans le cas général, on peut modéliser l'isotherme de Langmuir par l'expression suivante introduisant des degrés de liberté supplémentaires ( $i = 1, \dots, n$ )

$$C_f = \sum_{i=1}^n \frac{K_{Li} S_i C_b}{1 + K_{Li} C_b} \quad (1.15)$$

Par cette expression, il est possible d'affiner le modèle, néanmoins des coefficients additionnels apparaissent ( $K_{Li}$ ,  $S_i$  et  $i = 1, \dots, n$ ).

### b) Isotherme de Freundlich

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich a été obtenu de façon empirique :

$$C_f = K S_s^x \quad (1.16)$$

où  $K$  est constante,  $x$  caractérise le système considéré et sa valeur varie entre 0.5 et 0.8 selon la fibre et le colorant utilisés.

L'isotherme de Freundlich peut être utilisé dans le cas où la surface de la fibre est hétérogène. Contrairement au modèle de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne nécessite pas de valeur limite de saturation en colorant de la fibre.

### c) Isotherme de Nernst

BIRD [ASP.92], avec ses collaborateurs, a mis en évidence qu'il existait une relation linéaire entre la concentration de colorant dans la fibre et la concentration de colorant dans le bain de teinture à l'équilibre.

$$C_f = KC_b \quad (1.17)$$

Le coefficient de partage  $K$  est une mesure de l'affinité du colorant pour la fibre (affinité tinctoriale).

Cette relation cesse d'être vraie lorsque la concentration dans le bain est en excès (présence de colorant solide dans le bain). Ainsi, le colorant adsorbé sur la fibre est en équilibre seulement avec le colorant dissous dans le bain. Le transfert disparaît avec la disparition du colorant dissout dans le bain.

De toutes les isothermes, celui de Nernst est le plus facile à interpréter. La distribution du colorant entre la fibre et le bain résulte d'un simple partage des colorants entre deux solvants différents jusqu'à ce que le bain de teinture devienne saturé. En d'autres termes, la fibre se comporte comme un solvant pour les colorants. On peut aussi dire que l'isotherme de Nernst est un cas spécial de l'isotherme de Langmuir ou Freundlich.

L'inconvénient est que le coefficient de partage  $K$  reste constant lorsque la concentration en colorant augmente. Cependant, la valeur de  $K$  diminue lorsque la température augmente. En effet, la capacité d'eau du bain de teinture augmente avec la température.

#### **1.5.5. Equilibre de teinture**

La répartition du colorant à l'équilibre entre le bain de teinture et la fibre peut être modélisée par la loi de Nernst ou la loi de Langmuir. Cependant, cette répartition peut également dans certains cas être modélisée par une combinaison des deux lois précédentes. Les résultats expérimentaux présentent souvent un écart plus ou moins important, par rapport à la linéarité.

Certains chercheurs expliquent cet écart par le fait que, même une fois la saturation atteinte, une quantité additionnelle de colorant est adsorbée à la surface de la fibre. Ce

phénomène peut être évité par un post-traitement en milieu réducteur qui enlève le colorant se trouvant en surface.

L'explication donnée par d'autres chercheurs [MER.66] concerne l'existence d'une concentration en colorant dissous plus faible d'où l'écart obtenu par rapport à l'isotherme de Nernst. Cette concentration plus faible s'explique par l'agrégation des molécules de colorant se produisant dans le bain de teinture. Ces cristaux interviennent lors de la mesure de la concentration dans le bain mais ne prennent pas part à l'équilibre établi en fin de teinture.

De plus, différentes propriétés macroscopiques agissent sur l'état d'équilibre de teinture. Ces propriétés peuvent être la température, la pression, la composition du bain de teinture, l'affinité tinctoriale, l'enthalpie et l'entropie de teinture.

La température, la pression et la composition du bain agissent essentiellement sur le coefficient de diffusion apparente de teinture. L'affinité illustre la force qui entraîne le transfert du colorant de la solution vers la fibre.

Si l'on assimile la teinture des fibres à un système fermé composé de deux sous-systèmes (bain et fibre), séparés par une membrane semi-perméable permettant le passage du colorant, alors on a un système discontinu. Le potentiel chimique pour chaque sous-système est le suivant :

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s \quad \text{en ce qui concerne le bain de teinture,} \quad (1.18)$$

$$\mu_f = \mu_f^\circ + RT \ln a_f \quad \text{en ce qui concerne la fibre.} \quad (1.19)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $\mu$  le potentiel chimique absolu du système,  $\mu^\circ$  le potentiel standard et  $a$  est l'activité.

A l'équilibre,



$$\mu_s = \mu_f \quad (1.20)$$

donc,

$$\mu_s^\circ - \mu_f^\circ = RT \ln \left( \frac{a_f}{a_s} \right)_{\text{équilibre}} \quad (1.21)$$

Pour des systèmes thermo dynamiquement réversibles tels que celui de la teinture avec colorants dispersés, l'équation de base est la suivante :

$$- \Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{a_f}{a_s} \quad (1.22)$$

Le terme  $(- \Delta\mu^\circ)$  est appelé affinité et est défini comme étant la différence entre le potentiel chimique du colorant sur la fibre et le potentiel chimique correspondant dans le bain de teinture.

Généralement, on assimile les activités aux concentrations, l'équation (1.22) devient alors:

$$- \Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{C_f}{C_s} \quad (1.23)$$

Dans le cas des colorants dispersés, l'isotherme de répartition du colorant entre la fibre et le bain est généralement décrit par l'équation de Nernst où le coefficient de partage  $K$  est défini par :

$$K = \frac{C_f}{C_b} \quad (1.24)$$

où  $C_f$  et  $C_b$  sont respectivement les concentrations en colorant dans la fibre et dans le bain.

L'expression de l'affinité est alors la suivante :

$$- \Delta\mu^\circ = RT \ln K \quad (1.25)$$

Cette grandeur constitue le « *moteur* » de la cinétique du processus de teinture.

Le changement de l'enthalpie de teinture  $\Delta H^\circ$  quand la sorption se produit permet de décrire l'influence de la variation de température sur la position de l'équilibre bain-fibre. Elle peut être définie comme étant l'énergie absorbée par un processus se déroulant à pression constante. Dans la majorité des systèmes de teinture  $\Delta H^\circ$  est négatif, une élévation de température aboutit alors à une diminution de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre, c'est à dire à une affinité moins importante.

L'entropie de teinture  $\Delta S^\circ$  est aussi un paramètre thermodynamique important. Le changement d'entropie de teinture ne peut pas être mesuré de façon directe et la signification de ce changement est assez mal définie. On considère qu'elle représente une mesure des degrés d'orientation et de liberté auquel est soumis le colorant quand il est absorbé par la fibre par rapport à son comportement en solution. En réalité, les molécules de colorant ont une grande liberté de mouvement en solution, cette liberté diminue fortement lorsque ces molécules se retrouvent à l'intérieur de la fibre. Elles ont donc moins de liberté et l'entropie diminue.

Ainsi, un colorant dont l'entropie diminue plus est supposé être mieux fixé ou plus orienté dans la fibre qu'un autre colorant.

### 1.6. Vitesse de teinture [CAS.00, CEG.81, VEN.74]

La vitesse de teinture représente la masse de colorant absorbé par unité de temps. Elle s'exprime souvent en pourcentage d'épuisement du bain.

L'un des paramètres important pour mesurer cette vitesse de teinture est le temps de demi-teinture ( $t_{1/2}$ ).

L'utilisation de  $t_{1/2}$  permet de comparer les cinétiques des colorants et présente l'avantage de sa simplicité et de la définition de la vitesse de manière quantitative. Cependant ce paramètre doit être complété par la quantité de colorant monté sur la fibre à l'équilibre.

Les conditions de teinture influencent aussi fortement sa vitesse. Ainsi, la vitesse d'agitation de la solution a une influence sur la vitesse de teinture puisqu'elle agit sur la vitesse des molécules de colorant de la solution se déplaçant vers la surface de la fibre. Il n'y a pas de loi mathématique pour exprimer l'influence de ce paramètre, mais on peut dire que, plus la vitesse de circulation du bain est importante, plus le système atteindra l'état d'équilibre rapidement. De plus, si l'agitation n'est pas suffisante, il se forme une couche à la surface de la fibre qui offre une résistance au passage du colorant depuis le bain de teinture vers la surface de la fibre.

L'augmentation de la température du bain augmente considérablement la vitesse de teinture. La température agit essentiellement sur le coefficient de diffusion apparente. L'affinité du colorant est aussi un facteur qui influence la vitesse de teinture. Les colorants de faible affinité diffusent plus profondément avec une concentration en colorant plus faible en surface. Les molécules des colorants ayant une forte affinité ont d'énormes difficultés à migrer vers d'autre site d'adsorption du fait qu'elles sont fortement attachées à la fibre.

Les difficultés rencontrées pour tenter de lier la structure de la fibre aux propriétés tinctoriales reposent sur le nombre très important de variables qui doivent être contrôlées

pendant la fabrication du fil, pendant la préparation des fibres pour la teinture et pendant le processus de teinture proprement dit.

Les polymères ont une structure telle que les molécules de colorant peuvent uniquement pénétrer dans les zones amorphes. Par conséquent, seule une partie du volume de la fibre est accessible au colorant, ce qui peut influencer à la fois la vitesse de teinture et l'état d'équilibre final. Ainsi, les facteurs importants qui peuvent influencer sur la vitesse de teinture sont les différents arrangements possibles des molécules du polymère dans les zones amorphes, par exemple l'orientation des molécules. Cela aboutit à des chemins de diffusion de différentes longueurs et à la tortuosité des zones amorphes. La vitesse de diffusion d'un colorant est aussi liée à la facilité avec laquelle des « *espaces* » d'une taille suffisamment grande vont pouvoir se former pour permettre le passage du colorant dans le polymère.

Les différences dans les vitesses de teinture peuvent venir des changements dans l'orientation des chaînes de polymère. Les chaînes les plus orientées offrent une plus grande résistance aux mouvements des molécules de colorant. Ainsi, l'étirage augmente l'orientation de la fibre, sa densité et sa cristallinité et a donc une influence directe sur la vitesse de teinture.

Merian [MER.63] a observé que les valeurs de saturation et le coefficient de diffusion apparente moyen pour la teinture du polyester avec les colorants dispersés présentait un minimum pour une température de thermo-fixation du polyester de 150°C. Plus récemment, Dumbleton [DUM.68] a montré que la capacité de diffusion d'un colorant dispersé dans le PET présentait un minimum pour une température de thermo-fixation d'environ 175°C. Or, la thermo-fixation aboutit à des modifications dans la cristallinité et dans la taille des cristallites alors que les changements au niveau de la diffusion sont attribués au changement des propriétés de la fibre.

Cependant, pour des fibres quasiment identiques en ce qui concerne leur structure physique interne, on observe une vitesse de teinture différente dépendant de leur titre [CEG.66, CAS.00]. Cette différence de vitesse dans la même condition de teinture s'explique par la différence de la surface externe donnée par un nombre et important de fibre par unité de masse. Par exemple, les microfibres présentent une surface externe spécifique (pour un même poids de matière polyester) beaucoup plus importante. De ce fait, la capacité de teinture des microfibres dépasse largement la capacité des fibres de polyester. Ceci influence la vitesse de teinture à travers le coefficient de diffusion apparente dont la valeur change.

### **1.7. Teinture (méthode)**

Dans ce chapitre, nous allons présenter le processus de teinture dans sa globalité. Les phases les plus importantes seront aussi analysées dans le but de situer les objectifs de la modélisation et de la simulation du processus de teinture des fibres et microfibres de polyester. De plus, cette analyse a pour objectif de justifier notre démarche de modélisation qui est fortement axé sur la dernière étape du procédé.

La difficulté principale de modéliser un processus de teinture : réside dans le fait que l'influence, d'une part de la structure chimique des colorants, et du polymère, et d'autre part, de la structure tridimensionnelle des macromolécules sur le résultat de teinture ne peut pas être définie avec certitude. McGregor et Peters [BIR.75] ont insisté sur l'importance à la fois des colorants et de la fibre par l'intermédiaire des interactions spécifiques entre eux.

Ainsi, ces corrélations devraient tenir compte d'une part des zones amorphes et d'autre part de la zone cristalline.

En résumé, le processus de teinture peut être décomposé en trois étapes :

- a) Transport du colorant vers la surface de la fibre (ou diffusion du colorant dans le bain de teinture),
- b) Adsorption du colorant à la surface de la fibre,
- c) Diffusion du colorant dans les régions accessibles de la fibre.

Les deux premières étapes sont relativement courtes par rapport à la troisième étape. De plus, le résultat final de teinture concernant le coloris et l'unisson dépend essentiellement de l'étape trois. Ainsi, notre objectif de modélisation est concentré sur cette étape de diffusion du colorant dans la fibre.

L'autre raison de cette approche à la modélisation se justifie aussi par le fait que cette troisième étape dépend du titre de la fibre et peut être très différente pour une fibre ou une microfibre.

Il existe deux grands groupes de modèles décrivant la montée des colorants dispersés dans la fibre de polyester.

Le premier groupe comprend des modèles où la vitesse et l'efficacité de teinture sont caractérisées par le coefficient de diffusion apparente  $D_f$ . De tels modèles constituent généralement des solutions des lois de Fick de diffusion avec un certain nombre de conditions initiales. Le second groupe comprend des modèles où la vitesse de teinture est caractérisée par une constante de vitesse  $k$ . Ces modèles sont basés sur l'application de la cinétique de réaction au processus entier de teinture.

Notre modélisation s'appuie sur le premier groupe de modèles utilisant le coefficient de diffusion apparente comme la propriété déterminante décrivant la troisième étape d'un processus de teinture.

En résumé, nous modélisons la troisième étape de teinture (diffusion des colorants dispersés dans la fibre ou microfibre de polyester) et plus précisément le coefficient de diffusion apparente dont dépend la dynamique de cette diffusion.

### **1.7.1. Modèles de teinture basés sur le coefficient de diffusion apparente**

On suppose généralement que la dissolution partielle des colorants dispersés dans le bain de teinture est très rapide. Donc, la cinétique de teinture est essentiellement déterminée par les processus qui ont lieu après l'étape de dissolution, du transport de colorant vers la surface de la fibre et de l'adsorption à la surface de cette même fibre.

On peut également constater que la diffusion du colorant dans la fibre est nettement plus faible que la diffusion du colorant dans le bain de teinture. Ceci implique que la vitesse de teinture est influencée par la diffusion du colorant dans la fibre, à moins que la couche de séparation qui existe à la surface de la fibre ne soit très épaisse. Dans ce cas, la vitesse de teinture est influencée à la fois par la vitesse de diffusion du colorant dans le milieu aqueux et dans la fibre. Cependant les modèles mathématiques existants concernent majoritairement la diffusion du colorant dans la fibre.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter la nature du système de teinture modélisé par l'approche basée sur le coefficient de diffusion apparente.

### **1.7.2. Types de bain de teinture - Nature**

Selon l'état du colorant présent dans le bain de teinture, différents types de bain existent. Ces bains sont présentés dans les sections ci-dessous.

## 1.7.2.1. Le bain de teinture infini

Dans ce type de bain, la solution est saturée en colorant tout au long de la teinture, c'est-à-dire qu'il possède les caractéristiques suivantes :

- Le colorant sous forme de particules est constamment en excès,
- La concentration en colorant dissous est constante pendant toute la teinture,
- La concentration en colorant à la surface de la fibre reste inchangée.

On a un bain de type infini si la condition (1.25) est vérifiée.

$$C_0 \geq C_{sat} [1 + (1/\alpha)] \quad (1.26)$$

où  $C_0$  représente la concentration initiale totale en colorant dispersé (à la fois le colorant dissous et le colorant sous forme de particules),  $C_{sat}$  est la solubilité de saturation du colorant dans le milieu aqueux et  $\alpha$  est défini par :

$$\alpha = \frac{1 - E_\infty}{E_\infty} \quad (1.27)$$

$$E_\infty = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0} \quad (1.28)$$

avec  $E_\infty$  l'épuisement à l'équilibre et  $C_\infty$  la concentration en colorant à l'équilibre

ou par :  $\alpha = \frac{Q}{K_\infty}$  où  $Q$  est le rapport de bain et  $K_\infty$  le coefficient de partage.



### 1.7.2.2. Le bain de teinture fini

Dans ce cas, la solution de colorant est insaturée dès le début de la teinture :

- Tout le colorant présent en solution se trouve sous forme dissoute,
- La concentration en colorant dissous diminue tout au long de la teinture,
- La concentration en colorant à la surface de la fibre diminue elle aussi.

Un bain fini est obtenu si :

$$C_0 \leq C_{sat} \quad (1.29)$$

### 1.7.2.3. Le bain de teinture de transition

La solution de colorant est saturée en début de teinture mais devient insaturée en cours de teinture donc :

- Dans un premier temps, la diffusion dans la fibre a lieu avec une concentration en colorant à la surface de la fibre constante et avec la présence de colorant solide en excès,
- Puis, à un moment donné, le bain contient uniquement du colorant dissout (tout le colorant solide a été dissout dans les micelles) et la concentration en colorant dissout commence alors à diminuer jusqu'à la fin de la teinture.

On passe donc d'un bain de teinture infini à un bain de teinture fini d'où le nom de bain de transition.

Un bain de transition se rencontre si :

$$C_{sat} < C_0 < C_{sat} [1 + (1/\alpha)] \quad (1.30)$$

Donc, d'après les relations données précédemment, le type de bain que l'on peut rencontrer dépend de la concentration initiale en colorant dans le bain, de la solubilité de saturation du colorant dans le bain, du rapport de bain et du coefficient de partage du colorant entre le bain et la fibre.

### 1.7.3. Equation de diffusion

Les équations de diffusion ont été obtenues par les solutions de la deuxième loi de Fick en ayant fait plusieurs approximations. On peut trouver dans la littérature [SHI.79, SHI.80, SHI.85] des approximations polynomiales qui sont les équations de diffusion très utiles pour des calculs et simulations numériques. Ces approximations sont données en *Chapitre 2.2.2*.

#### 1.7.3.1. Equations de bain infini

a) *Equation de Hill : vitesse d'agitation du bain suffisante*

Si la teinture a lieu dans des conditions telles que la vitesse de circulation du bain est suffisamment importante pour qu'aucune couche de séparation n'existe à la surface de la fibre, on peut appliquer l'équation de Hill (1.31).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2)) \quad (1.31)$$

où  $M_t$  est la quantité de colorant dans la fibre au temps  $t$ ,

$M_\infty$  est la quantité de colorant dans la fibre à l'équilibre,

$D_f$  est le coefficient de diffusion apparente du colorant dans la fibre ( $cm^2/s$ ),

$t$  est le temps de teinture (s),

$r$  est le rayon de la fibre (cm),

$\beta_n$  sont les racines positives non nulles de l'équation:  $J_0(\beta_n) = 0$

et  $J_0$  est la fonction de Bessel à l'ordre 0.

Pour aboutir à cette équation, les hypothèses suivantes ont été émises :

- La fibre est un cylindre de longueur infinie, stable et homogène,
- Le coefficient de diffusion apparente est une grandeur constante, indépendante de la concentration,
- L'isotherme de sorption est linéaire,
- Il n'existe aucune couche de séparation à la surface de la fibre.

Toutefois, il peut arriver qu'en pratique, toutes ces conditions ne soient pas remplies et en particulier que le passage du bain à travers la matière ne soit pas suffisamment rapide. Il se crée ainsi un gradient de concentration entre le colorant dans le bain et le colorant à la surface de la fibre, appelé couche de séparation. Ce gradient qui va avoir pour effet de retarder l'adsorption du colorant par la fibre.

*b) Equation de Newman : vitesse d'agitation du bain insuffisante*

Newman a été le premier à proposer une solution mathématique (1.32) permettant de prendre en compte l'influence de la couche de séparation sur le transport du colorant jusqu'à la fibre.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2))}{\beta_n^2 (1 + \beta_n^2 / L^2)} \quad (1.32)$$

avec,

$$L = \frac{D_s r}{D_f \delta_D K} \quad (1.33)$$

$D_s$  et  $D_f$  sont respectivement les coefficients de diffusion du diffusant dans le milieu aqueux et dans le substrat,  $K$  est le coefficient de partage,  $\delta_D$  l'épaisseur de la couche de séparation et  $r$  est le rayon de la fibre.

Les valeurs  $\beta_n$  sont les racines positives non nulles de l'équation :

$$\beta_n J_1(\beta_n) - L J_0(\beta_n) = 0 \quad (1.34)$$

et  $J_0$  et  $J_1$  représentent les fonctions de Bessel à l'ordre 0 et à l'ordre 1

Quand la vitesse d'écoulement est très grande, l'épaisseur de la couche de séparation tend vers 0 et la valeur de  $L$  tend vers l'infini. L'équation (1.31) est alors équivalente à celle de Hill.

### 1.7.3.2. Equations de bain fini

a) *Equations de Wilson et Crank : vitesse d'agitation du bain suffisante*

C'est d'abord Wilson qui a traduit de manière mathématique le processus de teinture dans le cas de bain fini soumis à une vitesse d'agitation suffisante (1.35).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)\exp(-q_n^2(D_f t/r^2))}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \quad (1.35)$$

où  $q_n$  représentent les racines positives non nulles de l'équation :  $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$

Quand l'épuisement du bain est très élevé, l'équation de Wilson possède un nombre important de termes à additionner ; c'est pourquoi l'équation de Crank est préférable quand l'épuisement du bain est important et que  $D_f t/r^2$  est faible.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(1+\alpha)(1 - \exp(X^2)\operatorname{erfc}(X))}{4 + \alpha} \quad (1.36)$$

avec,

$$X = 2\left(1 + \frac{\alpha}{4}\right) \frac{\sqrt{D_f t/r^2}}{\alpha} \quad (1.37)$$

$\operatorname{erfc}$  est le complément de la fonction d'erreur.

#### b) Vitesse d'agitation du bain insuffisante

Contrairement à l'équation de Newman qui permet de prendre en compte l'existence potentielle d'une couche de séparation à la surface de la fibre dans le cas de système de bain infini, il n'existe aucune expression équivalente dans le cas de bain fini. Toutefois, Eters a proposé une méthode de calcul pour résoudre ce problème [ETT.91a, ETT.91b, ETT.91c].

Méthode de calcul :

On cherche à calculer la valeur de  $D_f t / r^2$  pour un bain fini ayant une valeur de  $E_\infty$  égale à  $x$  comprise entre 0 et 1, et  $L$  est égal à une valeur  $y$  inférieure à l'infini. On note ce terme de la manière suivante :

$$\chi_0 = \left[ D_f t / r^2 \right]_{(E_\infty=x, L=y)} \quad (1.38)$$

De la même manière, on note :

$$\chi_1 = \left[ D_f t / r^2 \right]_{(E_\infty=x, L=\infty)} \quad \text{qui est obtenu grâce à l'équation de Wilson}$$

$$\chi_2 = \left[ D_f t / r^2 \right]_{(E_\infty=0, L=y)} \quad \text{qui est obtenu grâce à l'équation de Newman}$$

$$\chi_3 = \left[ D_f t / r^2 \right]_{(E_\infty=0, L=\infty)} \quad \text{qui est obtenu grâce à l'équation de Hill}$$

On calcule les valeurs de  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  et  $\chi_3$  correspondantes à une valeur donnée de  $M_t/M_\infty$ , la valeur de  $\chi_0$  peut être obtenue grâce à l'équation suivante :

$$\chi_0 = \chi_1 + (\chi_2 - \chi_3) \quad (1.39)$$

### 1.7.3.3. Equations de bain de transition

Le bain de transition correspond à un système où l'on passe d'un bain de teinture infini à un bain de teinture fini. La transition se produit quand on atteint une certaine valeur de  $M_t / M_\infty$  :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{C_0 - C_{sat}}{C_0 E_\infty} \quad (1.40)$$

Quand  $M_t / M_\infty$  est inférieur à cette valeur de transition, on applique l'équation de Hill (ou l'équation de Newman si l'agitation n'est pas suffisante) et quand  $M_t / M_\infty$  est supérieur à cette valeur, on applique l'équation de Wilson.

#### 1.7.4. Coefficient de diffusion apparente

Le coefficient de diffusion apparente représente le paramètre déterminant dont dépend la dynamique de teinture et par conséquent le résultat final exprimé par le coloris obtenu, l'unisson, etc.

A travers ce coefficient de diffusion apparente, les paramètres expérimentaux tels que la température du bain, la concentration initiale de colorant et aussi le temps de teinture agissent sur le résultat final.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris, dans cette étude, la modélisation de ce coefficient et l'interprétation des influences des paramètres expérimentaux. Dans la littérature scientifique, on peut trouver un certain nombre de travaux traitant sur cette modélisation mais de façon très limitée sans tenir compte de l'influence de tous les paramètres de teinture. Ainsi, il n'y a pas de modèle complet tenant compte des influences conjuguées de tous les paramètres de teinture tels que la température du bain, la concentration initiale de colorant, le titre de la fibre etc.

L'originalité de la contribution scientifique présentée dans cette thèse de doctorat réside dans l'établissement d'un modèle complet du coefficient de diffusion apparente permettant la simulation du processus de teinture de façon globale. Cependant, la teinture des microfibrilles présente plusieurs propriétés particulièrement intéressantes. Il est très important de les

comprendre avant de passer à la phase de la modélisation de diffusion des colorants dans la fibre. Ces propriétés sont présentées et analysées dans le deuxième chapitre de ce mémoire afin d'introduire le troisième chapitre portant sur la modélisation de la diffusion et du processus de teinture de manière globale. L'identification des paramètres des modèles par les méthodes évolutionnistes est également présentée dans ce troisième chapitre.

La comparaison des résultats simulés et expérimentaux qui permet de valider les modèles sont données au quatrième chapitre. Ces simulations sont réalisées pour des fibres et microfibres de polyester dans des conditions de teinture variées. Finalement, la conclusion avec les perspectives de recherche est donnée au cinquième chapitre.



*DIFFUSION DES COLORANTS  
DISPERSES*

## 2. Diffusion des colorants dispersés

Ce chapitre a pour objectif se présenter les propriétés de teinture des fibres et microfibrilles de polyester. Cette présentation ainsi que l'analyse des particularités du processus de teinture est indispensable en vue de la préparation à modélisation. La complexité du processus en question et le nombre important des paramètres l'influençant nécessitent une analyse approfondie du système et amène à la définition des entrées, des sorties et des variables d'état pertinentes. La présentation est orientée vers la diffusion des colorants dispersés dans les microfibrilles de polyester en comparaison avec la diffusion dans des fibres conventionnelles.

### 2.1. Introduction

Les microfibrilles, en comparaison avec les fibres conventionnelles de polyester, présentent plusieurs différences importantes malgré une structure chimique identique et une morphologie similaire. Ces différences s'appliquent à la fois au résultat final de teinture et au processus de teinture lui-même.

Il est également évident que les propriétés mécaniques des microfibrilles sont fortement différentes de celles des fibres conventionnelles. De plus, les variations du titre des microfibrilles impliquent des processus de fabrication différents. Par exemple, les microfibrilles sont souvent produites par une méthode de filage direct alors que les super microfibrilles sont obtenues par filage conjugué.

Dans le contexte de la teinture, la diminution de la densité linéaire, et donc du titre, implique une augmentation de la surface exposée au bain de teinture (et aux colorants) pour une même quantité en grammes de fibre. Cette diminution du titre implique ainsi indirectement une augmentation de la vitesse de teinture (adsorption et désorption) mais aussi

une diminution de la profondeur de nuance obtenue visuellement et mesurée par spectrophotomètre. En fait, la réflexion de la lumière dépend du rayon de la fibre en rapport direct avec le titre (densité linéaire).

Les colorants dispersés diffusent plus rapidement dans les microfibres que dans les fibres conventionnelles. La microfibre peut absorber jusqu'à 5 fois plus de colorant dispersé pour la même quantité de matière. L'amplitude de la diffusion dépend ainsi de la structure, du titre et de la forme des fibres. De plus, les différences entre les zones amorphes des fibres et microfibres de polyester ont également été analysées dans le but d'expliquer ces comportements différents [SHI.00, LAL.97, PAR.02]. Le rayon inférieur des microfibres et la vitesse de diffusion plus importante entraînent une durée de teinture moins importante. Ainsi, on peut dire que le temps nécessaire pour atteindre l'épuisement du bain et la pénétration totale des colorants dépend fortement du titre de la fibre.

Cependant, les conséquences néfastes de la vitesse de teinture accrue et de l'épuisement du bain plus important, se présentent sous forme d'unisson imparfait. Pour pallier à ce problème la teinture des microfibres commence en général à des températures plus basses et la montée en température s'effectue plus lentement.

La structure et la forme des microfibres nécessitent aussi des quantités de colorants plus importantes pour obtenir la même nuance. Cela peut s'expliquer partiellement par une plus grande surface de réflexion des microfibres pour la même quantité de matière.

## **2.2. Développements théoriques**

La plupart des équations théoriques décrivant la dynamique de teinture ont été établies suivant l'hypothèse que cette dynamique soit déterminée par la diffusion des colorants dans la fibre [CLE.97, CRA.48, ETT.83, ETT.94, PAR.02, SHI.85, WIL.48].

Comme nous l'avons précisé précédemment la diffusion peut intervenir dans les conditions du bain infini ou fini. Toutefois, cette approche est purement théorique et est utilisée pour modéliser le processus de teinture.

Le coefficient de diffusion apparente, représentant le paramètre le plus important de teinture, peut être obtenu en utilisant les équations théoriques de Hill, Wilson, Crank ou Newman. En fait, l'évolution de la concentration du colorant dans la fibre est mesurée expérimentalement, et ensuite l'équation appropriée (en fonction des conditions du bain) est inversée afin de calculer le coefficient de diffusion apparente. Cela permet l'obtention du coefficient de diffusion apparente "expérimental". Les équations théoriques de Hill et Wilson sont non linéaire et exprimées sous forme de séries infinies. Ainsi, l'inversion directe n'est pas possible. Deux méthodes que nous avons utilisées consistent à développer en série limitée l'équation du modèle et résoudre les équations obtenues, ou à modéliser sous une forme polynomiale et inverser ce polynôme.

Ces deux méthodes sont détaillées dans le chapitre suivant.

### 2.2.1. Inversion des équations d'évolution des concentrations

Ce chapitre montre sur un exemple simple la méthode utilisée pour inverser numériquement l'équation de Hill (2.1) correspondant au bain de teinture fini avec un débit suffisant.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2)) \quad (2.1)$$

Avant d'effectuer les calculs numériques permettant de déterminer le coefficient de diffusion apparente  $D_f$ , nous allons nous sensibiliser aux différents termes, de l'équation de

Hill. Une analyse est réalisée pour les fibres dont le titre varie de 0.07 dtex à 1.46 dtex. Le titre de la fibre détermine son rayon  $r$ . Les valeurs du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  utilisées varient entre  $10^{-9}$  et  $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , afin de couvrir toute la gamme des valeurs possibles de ce terme. Les valeurs des coefficients  $\beta_n$  ont été calculées selon la relation  $J_0(\beta_n) = 0$ . Ensuite le terme  $\frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2))$  a été calculé afin de vérifier la convergence de la série et de pouvoir évaluer la valeur de  $n_{max}$  minimale assurant une bonne précision de calcul de  $M_t / M_\infty$ .

Dans ce cas l'équation (2.1) s'écrit comme suit :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{n_{max}} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2)) \quad (2.2)$$

Cette analyse est indispensable pour l'inversion numérique de l'équation de Hill.

Les résultats de calcul sont présentés sur les *Figures 2.1 – 2.4* ci-dessous. Sur l'axe des abscisses apparaît la valeur de  $n$  l'axe de cordonnée donnée, représente la valeur du terme de l'équation 2.2 à une échelle logarithmique du base 10. Ainsi, par exemple pour la super microfibre de 0.07 dtex, pour  $n=2$  et  $D_f=10^{-9}$ , le terme  $\log_{10}(\frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2)))$  est égale à 50.

En général, on constate une convergence rapide de la série  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2))$ .

Aussi, en arrêtant le calcul à  $n_{max} = 30$ , on obtient une excellente précision quelque soit le titre

de la fibre et le coefficient de diffusion apparente, appartenant respectivement aux domaines (0.07 dtex, ..., 1.46 dtex) et ( $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , ...,  $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ).

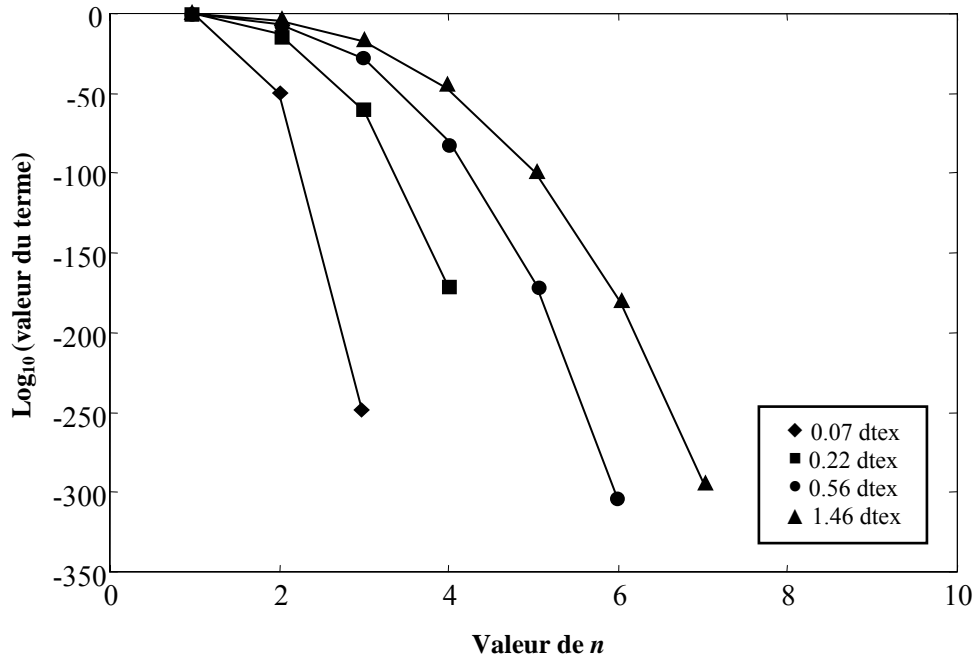


Figure 2.1. Convergence de la série pour  $D_f=10^{-9}$  pour toutes les fibres utilisées

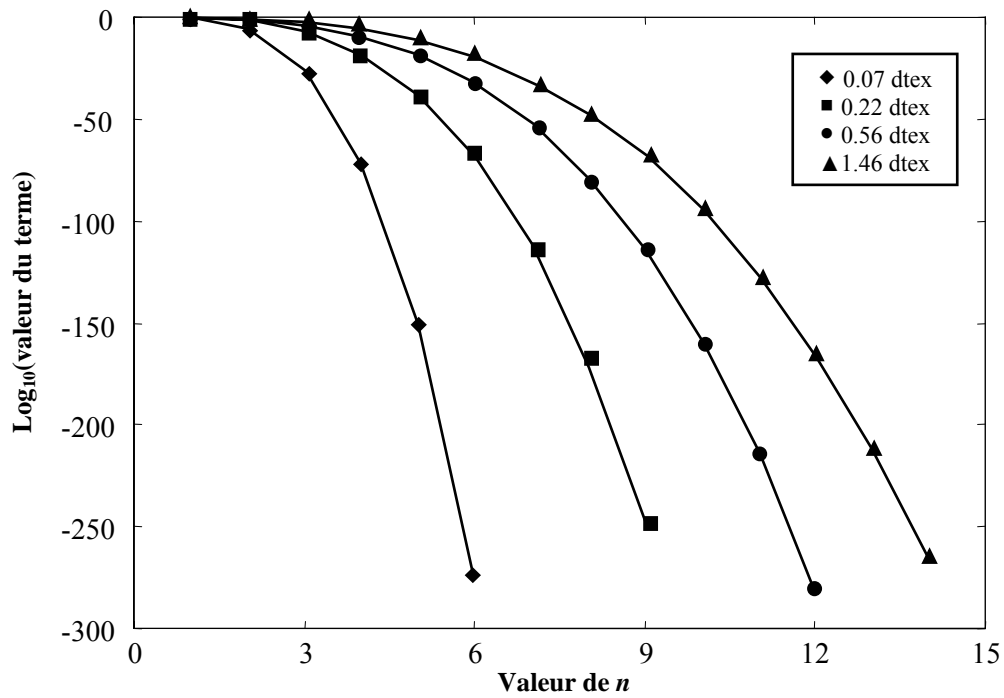


Figure 2.2. Convergence de la série pour  $D_f=10^{-10}$  pour toutes les fibres utilisées

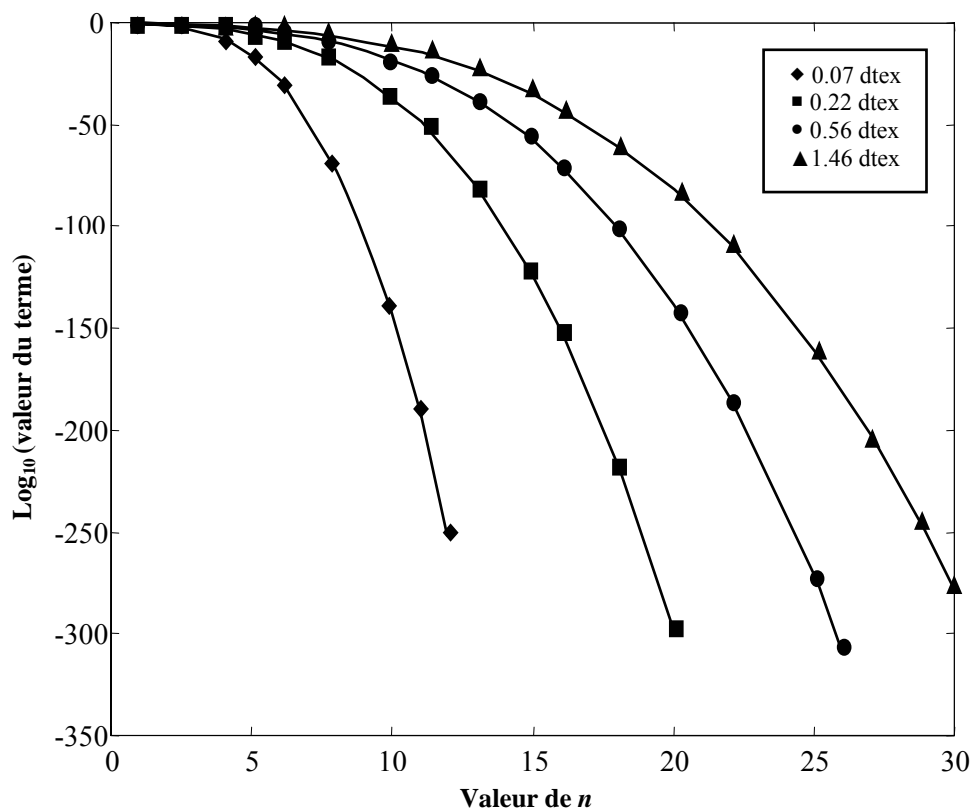


Figure 2.3. Convergence de la série pour  $D_f=10^{-11}$  pour toutes les fibres utilisées

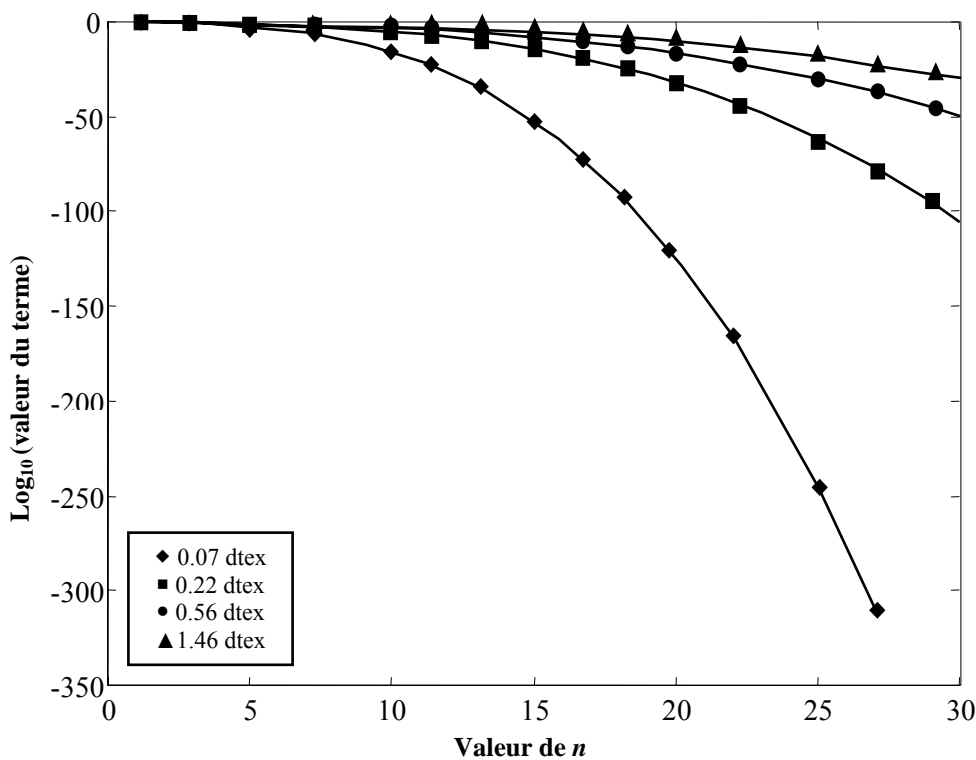


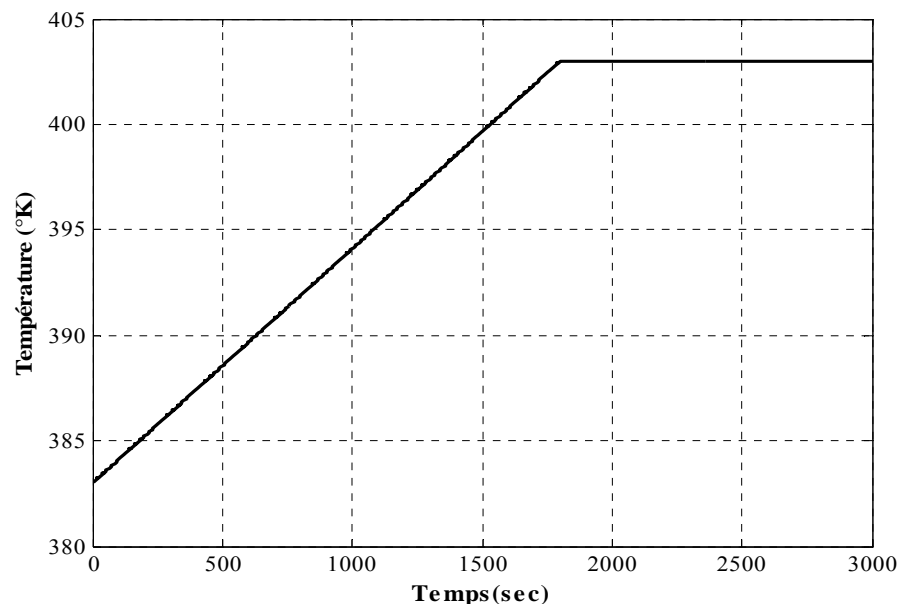
Figure 2.4. Convergence de la série pour  $D_f=10^{-12}$  pour toutes les fibres utilisées

Le calcul de  $D_f$  peut être réalisé par l'inversion numérique de l'équation de Hill en utilisant les valeurs mesurées de  $M_t/M_\infty$  obtenues à partir des teintures expérimentales des fibres de polyester de titre connu. Les coefficients  $\beta_n$  doivent être pré-calculés. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette inversion s'effectue à chaque instant d'échantillonnage durant les périodes d'échantillonnage.

La période d'échantillonnage doit être choisie de manière à respecter la dynamique du système (processus de teinture) afin d'assurer que les variations de température du bain et de concentration de colorant soient négligeables. Ainsi, l'inversion de l'équation de Hill (ou Wilson...) devient possible sur une période d'échantillonnage étant donné que ces équations sont valables uniquement dans la condition de température constante.

Un exemple de calcul du coefficient de diffusion apparente est présenté ci-dessous :

Le profil de température est défini sur la *Figure 2.5*. La concentration initiale est de 8% ce qui correspond au bain infini impliquant l'utilisation de l'équation de Hill.



*Figure 2.5. Profile de température*



La teinture est ensuite réalisée expérimentalement, la courbe d'évolution de concentration de colorant  $M_t$  dans la fibre en fonction du temps est présentée sur la *Figure 2.6*. Cet essai est obtenu en mesurant à chaque instants d'échantillonnage l'épuisement du bain durant la teinture. Ceci est réalisé en prélevant un échantillon de la solution du bain en continu. La solution du colorant se trouvant dans l'éprouvette est dissoute et l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre. La loi de Beer-Lambert est ensuite appliquée afin de déterminer la concentration de colorant dans l'échantillon. Etant donné que la concentration initiale (au début de teinture) du colorant dans le bain est connue, il est possible d'évaluer la concentration de colorant dans la matière à l'instant du prélèvement de l'échantillon. Cette méthodologie d'évaluation de la concentration de colorant a également été validée en utilisant la méthode d'extraction du colorant de la matière et en comparant les deux concentrations. Les deux méthodes sont exprimé dont l'une nécessite un calcul complémentaire pour justifier l'autre. Finalement la courbe expérimentale de  $M_t/M_\infty$  en fonction du temps est donnée sur la *Figure 2.7*.

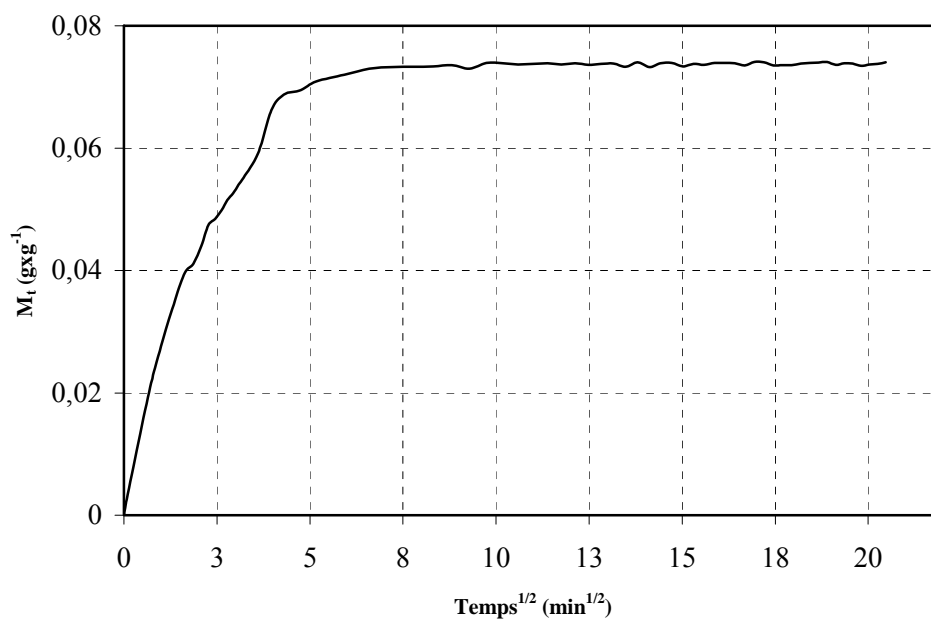


Figure 2.6. Courbe expérimentale de  $M_t$  en fonction du temps

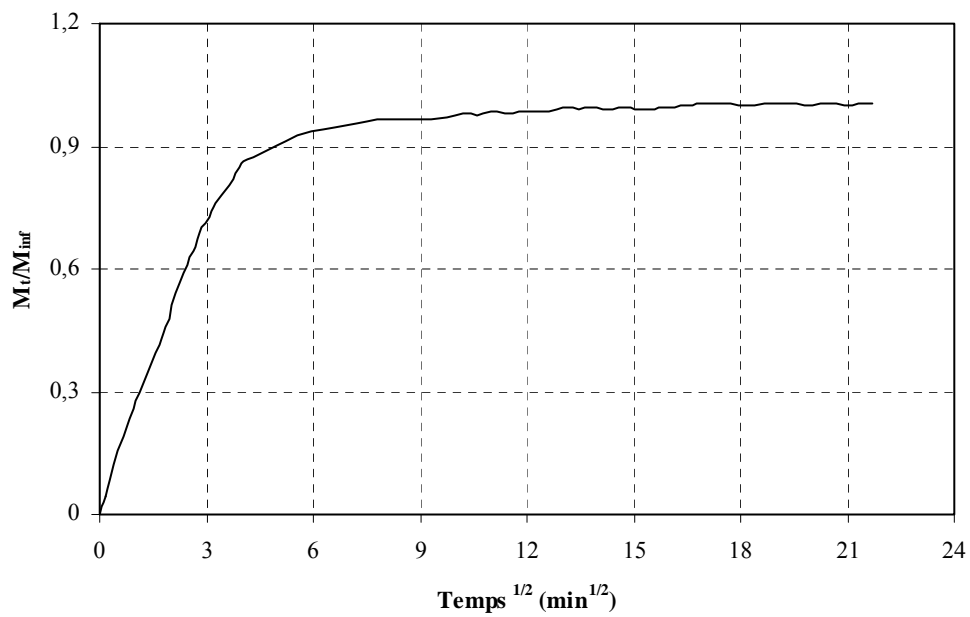


Figure 2.7. Courbe expérimentale de  $M_t/M_{\infty}$  en fonction du temps

La phase suivante consiste en la détermination du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  à partir de  $M_t/M_{\infty}$  en fonction du temps et des paramètres de teinture tels que le rayon de la fibre et les coefficients  $\beta_n$ . Cette détermination s'effectue en inversant l'équation de Hill avec  $n_{max} = 5$ . Le programme MATLAB réalisé afin d'effectuer cette inversion se trouve en ANNEXE 2.

Le résultat est donné sur la Figure 2.8.

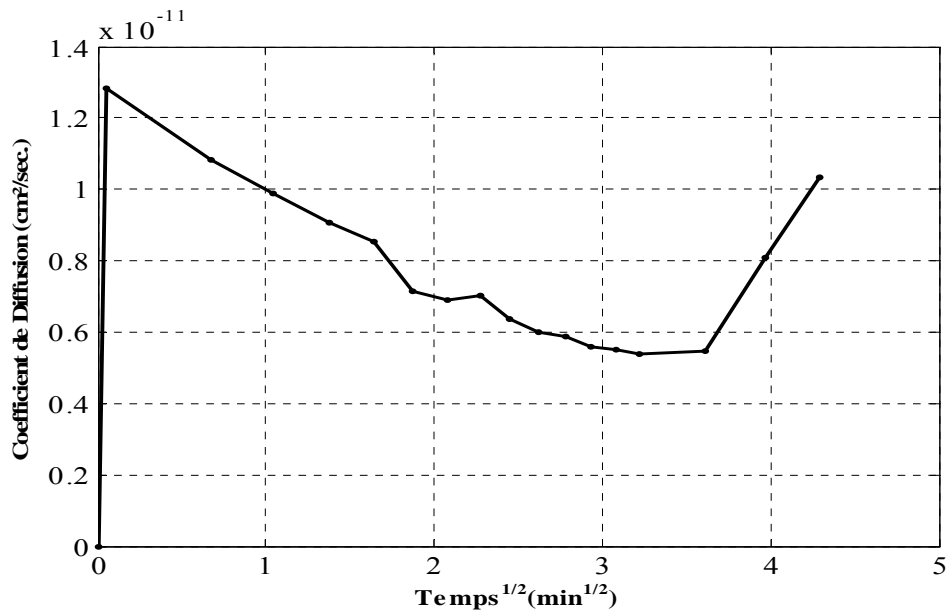


Figure 2.8. Coefficient de diffusion apparente en fonction du temps

Ainsi grâce à l'inversion du modèle de Hill (ou de Wilson) à chaque instant d'échantillonnage, nous sommes capables d'évaluer l'évolution du coefficient de diffusion apparente.

Cette évaluation peut également être obtenue en substituant l'approximation de Shibusawa à l'inversion numérique directe des équations d'évolution des concentrations de colorant dans la matière.

### 2.2.2. Approximation de Shibusawa [SHI.80, SHI.85, SHI.95]

Le calcul numérique à partir des équations précédentes (cf. *Chapitre 2.2.1*) peut être très long en raison de la convergence très lente des équations dans le cas des faibles valeurs de  $D_f t / r^2$  et des calculs très fastidieux pour trouver les valeurs des racines des fonctions de Bessel.

Shibusawa a préféré simplifier les équations de Hill et Wilson pour obtenir plus aisément et rapidement les valeurs des coefficients de diffusion. Une approximation de

l'équation de Hill a pu être réalisée en divisant l'intervalle d'application de cette équation en plusieurs sous intervalles et en faisant son approximation sur chacun de ces sous intervalles au moyen de la méthode de Hastings [SHI.79]. Il a appliqué technique identique pour simplifier l'équation de Wilson et a obtenu trois équations polynomiales qui donnent de bons résultats pour  $E_\infty > 0.95$ ,  $0.95 > E_\infty > 0.76$  et  $0.76 > E_\infty > 0.30$  [SHI.85].

Finalement, il a abouti à une seule approximation polynomiale pour chaque équation de diffusion [SHI.95].

a) *Approximation de l'équation de Hill*

Le polynôme permettant à Shibusawa l'approximation de l'équation de Hill est :

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx 1 - \left( \frac{1 - 0.77199X}{1 + 0.352474X + 0.64404X^2 - 0.10277X^3 + 3.13748X^4} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$\text{où } X = \left( \frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2}$$

Malgré son apparente simplicité, l'équation ci-dessus donne des résultats extrêmement proches de ceux obtenus avec l'équation de Hill sur l'intervalle presque entier des valeurs de  $M_t/M_\infty$ . En effet, l'écart entre les valeurs obtenues avec l'équation de Hill et les valeurs obtenues avec le modèle de Shibusawa simulé dans les même condition est le suivant :

$$\Delta(M_t/M_\infty) = \pm 0.000083 \text{ pour } 0 < M_t/M_\infty < 0.998$$

## b) Approximation de l'équation de Wilson

Shibusawa a obtenu des approximations de l'équation de Wilson sous forme de polynômes (2.4) ; ces équations s'appliquent respectivement pour  $0.3 < E_\infty < 0.76$ ,  $0.76 < E_\infty < 0.95$  et  $E_\infty > 0.95$ .

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{A_1 X + A_2 X^2}{1 + B_1 X + B_2 X^2}, \quad (2.4)$$

$$\text{où : } X = \left( \frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2}$$

$A_1, A_2, B_1$  et  $B_2$  sont des constantes données par des équations polynomiales dépendant de  $E_\infty$  et dont les expressions sont définies ci-dessous :

(a) dans l'intervalle  $0.300 < E_\infty < 0.750$

$$A_1 = \frac{2.25162 - 3.98736E_\infty + 1.75105E_\infty^2 + 0.0259566E_\infty^3}{(1 - 1.78238E_\infty + 0.800757E_\infty^2)(1 - E_\infty)}$$

$$A_2 = \frac{-1.78348 + 3.04775E_\infty - 0.505944E_\infty^2}{(1 - 1.3343E_\infty + 0.573014E_\infty^2)(1 - E_\infty)^2}$$

$$B_1 = \frac{-0.404617 + 2.05703E_\infty}{(1 - 0.0047281E_\infty - 1.10306E_\infty^2 + 0.635711E_\infty^3)(1 - E_\infty)}$$

$$B_2 = \frac{0.0387334 - 2.094433E_\infty + 3.36082E_\infty^2}{(1 - 0.3122132E_\infty - 0.967735E_\infty^2 + 0.701553E_\infty^3)(1 - E_\infty)^2}$$

(b) dans l'intervalle  $0.750 < E_\infty < 0.999$

$$A_1 = \frac{2.25162 - 3.98736E_\infty + 1.75105E_\infty^2 + 0.0259566E_\infty^3}{(1 - 1.78238E_\infty + 0.800757E_\infty^2)(1 - E_\infty)}$$

$$A_2 = \frac{-2.49581 + 6.045867E_\infty - 3.423834E_\infty^2}{(1 - 1.571644E_\infty + 0.613618E_\infty^2)(1 - E_\infty)^2}$$

$$B_1 = \frac{-0.461257 + 2.44642E_\infty - 1.8141E_\infty^2}{(1 - 1.43609E_\infty + 0.49232E_\infty^2)(1 - E_\infty)}$$

$$B_2 = \frac{-0.3460406 - 0.6245808E_\infty + 3.31168E_\infty^2 - 2.222163E_\infty^3}{(1 - 1.597904E_\infty + 0.6373573E_\infty^2)(1 - E_\infty)^2}$$

En comparant les résultats obtenus avec l'équation de Wilson et ceux obtenus avec les approximations ci-dessus, on obtient des résultats similaires avec une précision jusqu'à 4 valeurs significatives sur un intervalle de  $M_t/M_\infty$  allant de 0 à environ 0.94, et pour  $0.340 < E_\infty < 0.999$ .

Ces deux approximations polynomiales permettent de calculer facilement les valeurs du coefficient de diffusion apparente à partir des valeurs de  $M_t/M_\infty$ .

Les résultats obtenus en utilisant l'approximation de Shibusawa sont très proches de ceux montrés sur la *Figure 2.8*. Cependant dans le cas de teinture à débit insuffisant où la couche de séparation se forme sur la surface des fibres, il n'y a pas d'approximation appropriée. Dans ce cas il est indispensable d'inverser l'équation de Newman par la méthode numérique. De plus, cette méthode ne permet pas de mesurer l'épaisseur de cette couche de séparation qui est l'un des paramètres de l'équation de Newman.

Les résultats présentant l'évolution du coefficient de diffusion apparente pour différents types de fibres dans des conditions de teinture variées (température du bain, concentration initiale de colorant) obtenus à partir des résultats expérimentaux sont indispensables pour la compréhension du processus et pour la modélisation de la diffusion.

### **2.3. Méthodologie de l'expérimentation**

Cette section est divisée en plusieurs parties présentant les matières et les produits utilisés lors de la teinture, les équipements (Autoclave, DSC) et finalement les méthodes utilisées afin de déterminer les paramètres pertinents de teinture. En particulier, la détermination de la quantité de colorant dans les fibres est présentée au paragraphe 2.3.2, la loi de Beer - Lambert et la procédure utilisée pour évaluer le coefficient de diffusion apparente aux paragraphes 2.3.3 et 2.3.4. Les produits utilisés dans nos expériences sur les microfibrilles ainsi que l'autoclave de teinture et les moyens de mesures sont identiques à ceux déjà utilisés par Mathilde Casetta [CAS.00] dans le cadre de sa thèse de doctorat. Les paragraphes suivants décrivant ce matériel et les procédures d'expérimentation sont par nécessité extraits de sa thèse de doctorat.

De nombreuses expériences de teinture ont été réalisées sur ce matériel afin d'acquies les résultats expérimentaux utilisés pour la modélisation de la diffusion dans les microfibrilles.

#### **2.3.1. Matériaux et produits**

Les titres qui ont été utilisés dans nos expériences de teinture les fils (multi filaments continus) de polyester sont les suivants :

- 0.07 dtex (type îles en mer), super microfibre,
- 0.22 dtex (filage direct, 77 dtex / 300 fils), microfibre,
- 0.56 dtex (filage direct, 83 dtex / 144 fils), microfibre,
- 1.46 dtex (filage direct, 292 dtex / 200 fils), fibre fine.

Ces fibres sont produites par L'origine de ces fibres est la société Hyusung Inc située en Corée de Sud. Les données techniques relatives du rayon des fibres, leur surface spécifique  $A$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) et leur pourcentage de cristallinité  $X$  sont présentées dans le *Tableau 2.1*.

Tableau 2.1 Les valeurs de caractère de la fibre

Paramètre	Valeurs de Paramètre			
	<i>0.07 dtex</i>	<i>0.22 dtex</i>	<i>0.56 dtex</i>	<i>1.46 dtex</i>
$R$ (cm)	$0.125 \times 10^{-3}$	$0.254 \times 10^{-3}$	$0.375 \times 10^{-3}$	$0.490 \times 10^{-3}$
$A$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$11.78 \times 10^3$	$7.26 \times 10^3$	$4.21 \times 10^3$	$2.11 \times 10^3$
$X$ (%)	36.5	39.5	39.6	40.1

Le colorant qui est utilisé pour la teinture des fibres précitées est référencé C.I. Disperse Blue 56 chez CIBA (Suisse). Ce colorant fait partie des colorants à énergie faible dont la taille de ces molécules est relativement faible.

La granulométrie est l'appareil de mesure qui permet déterminer la répartition de la taille des particules dans le bain de teinture. Dans notre cas, cette répartition est décrite sur la *Figure 2.9* [CAS.00].

Le diagramme de la *Figure 2.9* montre que la valeur moyenne du diamètre des particules semble centrée autour de  $1\mu\text{m}$ .



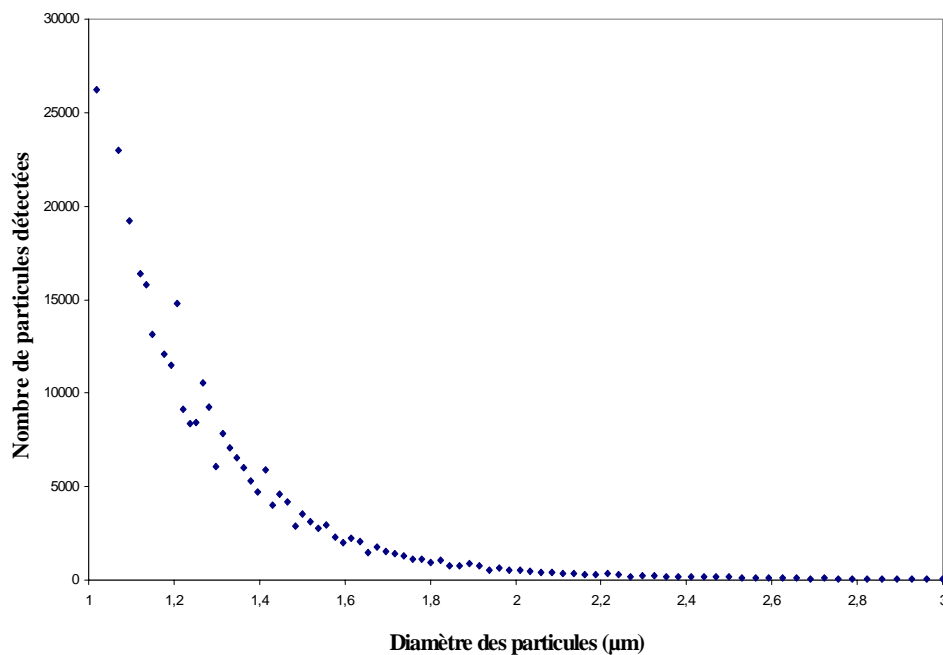


Figure 2.9. Répartition de la taille des particules dans une dispersion de colorant Bleu

*Dispersé 56*

Etant donné que la taille minimale qui peut être détectée est de  $1\mu\text{m}$  la gamme de mesure de notre appareil n'est pas donc adaptée aux types de bain que nous voulons analyser. Néanmoins, cela nous permet d'observer que la dispersion semble assez homogène et que les particules sont de taille relativement petite puisque plus de 98% des particules ont une taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ .

Pour les études colorimétriques, nous avons utilisé le spectrophotomètre *Spectraflash 600 PLUS*, les résultats obtenus avec cet appareil vont être présentée dans ce paragraphe.

Nous avons mesuré l'absorbance de plusieurs dispersions contenant différentes concentrations en colorant entre 0.05 et 0.8 g/L et qui ont ensuite été diluées dans la Di Méthyl Foramide (DMF).

Pour chaque concentration, on a déterminé la courbe de l'absorbance maximale en fonction de la température a été déterminée. Puis, un calcul de la valeur moyenne des absorbances obtenues pour ces différentes températures pour chaque concentration est extrait de ces données. Finalement, on a tiré le coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer-Lambert spécifique au colorant Bleu Dispersé 56 [CAS.00].

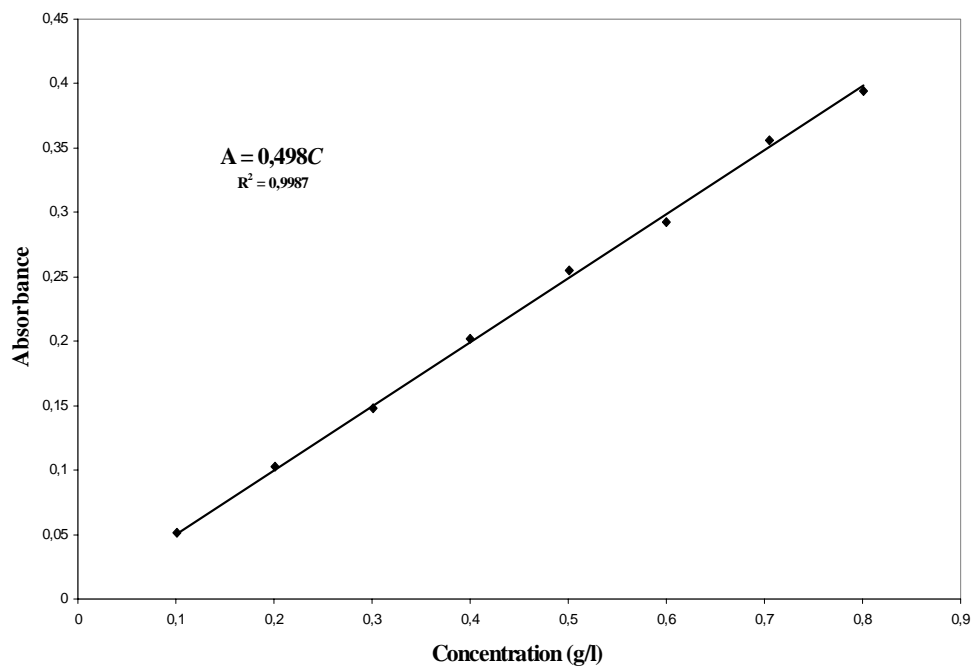


Figure 2.10. Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en Bleu Dispersé 56 sur le spectrophotomètre Spectraflash 600 PLUS

Le colorant Bleu Dispersé 56, lorsqu'il est mis en dispersion, suit la loi de Beer-Lambert selon la relation (2.5) :

$$A = \xi C \quad (2.5)$$

où  $\xi$  correspondant au coefficient d'absorbance obtenu par la pente de la droite présentée sur la Figure 2.10. Dans notre cas,  $\xi = 0.498 [L/g]$ .

Cette relation va permettre à tout moment d'avoir accès à la concentration en colorant dans le bain de teinture à partir de la mesure de l'absorbance sur le spectrophotomètre.

La solubilité de saturation d'un colorant dispersé dans l'eau à une température donnée peut être définie comme la quantité maximale de colorant pur donnant une seule phase homogène quand elle est dissoute dans un volume donné d'eau. Le terme "solubilité de saturation" implique donc que tout ajout supplémentaire de colorant ne sera pas dissous et constituera une phase solide indépendante.

L'utilisation de la DMF comme solvant de nos particules de colorant avant les mesures colorimétriques semble opportun puisqu'elle permet d'éliminer tous les phénomènes liés à l'agrégation et à la désagrégation des particules qui se produisent lors de la montée en température.

Une étude a été réalisée pour déterminer la quantité minimale de DMF à ajouter pour dissoudre entièrement les particules de colorant. Il faut apporter au minimum 3.25 volumes de DMF dans un volume de solution colorant pour les colorants 79 et 183 et 4.75 volumes de DMF pour le colorant 56 quand on travaille avec des concentrations en colorant de l'ordre de 2 g/L. La stabilité des mélanges (solution colorée + DMF) est alors effective puisque pour des quantités de DMF supérieures à ces valeurs, on n'observe aucun changement des valeurs d'absorbance au cours du temps [CAS.00].

Cependant, l'utilisation de la DMF ne permet de résoudre tous les problèmes liés à la stabilité des dispersions de colorant. En effet, l'analyse des solutions colorées soumises à un chauffage prolongé à très haute température suivi d'une dilution dans la DMF a permis de mettre en évidence un phénomène de cristallisation sur certains colorants étudiés.

En revanche, cette croissance des cristaux de colorant n'apparaît pas pour le colorant Bleu Dispersé 56 puisque son absorbance reste constante [CAS.00].

Les solutions qui montrent une croissance des cristaux de colorant sous l'action de la chaleur ne pourront être utilisés lors de nos expériences de cinétique de teinture car la cristallisation fait qu'une quantité plus faible de colorant est disponible pour la teinture.

Les conditions de teinture les plus optimales seront donc obtenues lorsque l'on utilisera le colorant Bleu Dispersé 56.

### **2.3.2. Autoclave de teinture et Mesures**

Les conditions relatives aux expériences de teinture sont détaillées ci-dessous.

#### 2.3.2.1. Prétraitement : désensimage du PET

Suivant la phase de transformation, les fibres de polyester contiennent des substances étrangères et des salissures de nature très variées, comme des ensimages, des huiles de bobinage, des encollages, des matières grasses,...

Ces substances et salissures insolubles dans l'eau s'avèrent gênantes au cours de la teinture ou des autres opérations de l'ennoblissement. Il faut donc les éliminer auparavant par lavage au moyen d'un produit tensioactif ayant une bonne action détergente. Afin de se conformer aux conditions rencontrées en pratique, le lavage préalable sera effectué conformément aux recettes industrielles :

- 2 g/L de carbonate de soude
- 14 g/L de Tinovétine JU (savon)
- Ce traitement est réalisé à 70°C pendant 30 mn.

Ce lavage sera suivi de plusieurs rinçages pour enlever les restes d'alcali.

#### 2.3.2.2. Teinture

La composition du bain de teinture est la suivante :

- Volume du bain : 700 mL
- Acide formique (pour avoir un pH compris entre 4.5 et 5)
- 2 g/L de sulfate d'ammonium
- Colorant Bleu dispersé 56

On teint 14g de fil de PET à une température constante. Une recherche des isothermes de partage est effectuée pour les différentes températures comprises entre 110 et 130°C (par pas de 10°C) à partir des quelles on réalisera une teinture.

#### 2.3.2.3. Post-traitement

Généralement, le PET teint est débarrassé du colorant déposé à sa surface ainsi que des auxiliaires par un traitement avec des détergents, des réducteurs ou des oxydants pour s'assurer de la solidité optimale et pour améliorer la clarté de la nuance.

Les teintures faites sur PET, particulièrement pour les nuances moyennes à foncés, subissent un lavage en milieu réducteur. Ce traitement consiste à placer la matière teinte dans un bain contenant un agent réducteur et une base :

- 1 g/L Ultravon W (dispersant),
- 1 g/L hydrosulfite (agent réducteur)
- 3 ml/L soude caustique 36°Bé (base)

Ce traitement est réalisé pendant 20mn à 70°C.

Un dispersant est ajouté pour remettre en dispersion le colorant non fixé. Ce lavage sera suivi d'un rinçage puis d'une neutralisation avec un bain comprenant 1 ml/L d'acide acétique.

Il faut noter que ce traitement réducteur n'a aucune influence sur le colorant dispersé fixé, c'est-à-dire le colorant qui se trouve à l'intérieur de la fibre. Sous les conditions dans lesquelles se déroule le lavage en milieu réducteur, le PET garde sa structure compacte et le bain ne peut entrer dans les fibres. De plus, les produits utilisés (l'agent réducteur et la base) sont ioniques et n'ont donc aucune affinité pour le polyester.

L'autoclave de teinture et le spectrophotomètre permettant la réalisation des expériences sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Toutes les expériences nécessitant une montée en température, que ce soient les études de stabilité des dispersions de colorants ou directement les essais de teinture, ont été réalisées sur l'autoclave AHIBA TURBOCOLOR (cf. *Figure 2.11*). C'est un autoclave de laboratoire permettant de teindre un seul échantillon à la fois dans une gamme de température allant de 25°C à 140°C.

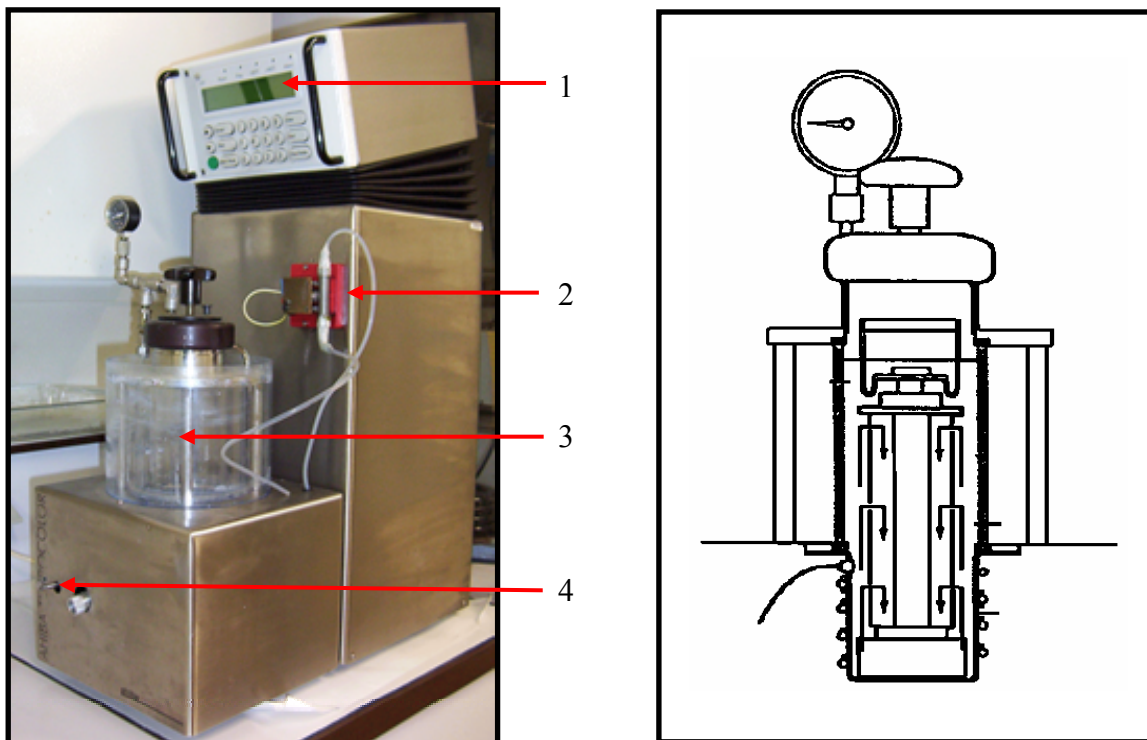


Figure 2.11. Autoclave AHIBA TURBOCOLOR

### Description de la machine

1. Tableau de commande composé d'un écran LCD, d'un clavier et de voyants lumineux. Grâce à cet organe de commande, on peut créer au maximum 50 programmes de teinture différents dont chacun d'entre eux peut contenir jusqu'à 60 étapes qui consistent à une fonction (remplissage, rinçage, vidage,...) ou à un processus imposé (courbes temps température, réinjections, agitation,...).

2. Une pompe de dosage a été intégrée à l'appareil permettant de réinjecter rapidement le bain dans le récipient de teinture. Il est possible de réinjecter jusqu'à 25 ml de solution par minute.

3. Récipient de teinture pouvant contenir jusqu'à 900 *ml* de solution. Il est équipé d'un couvercle permettant de travailler à haute température, d'une soupape de surpression entourée d'un cylindre de plexiglas pour améliorer la sécurité.

4. Système permettant de prélever des échantillons de la solution à tout moment pendant le processus de teinture.

Le principe de fonctionnement de cet appareil similaire à celui d'un système de pompe centrifuge. Un système magnétique permet au bain de teinture de circuler de manière continue à travers la matière. Le rendement de la pompe peut être réglé et programmé jusqu'à une valeur maximale de 3 litres par minute (cela correspond à 100% d'agitation) et la circulation du bain s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur du récipient.

Lors de la teinture, un échantillon du bain est extrait régulièrement au cours du temps grâce au tuyau d'évacuation ; la quantité de solution nécessaire pour la mesure au spectrophotomètre est alors prélevée et la solution restante est ensuite réinjectée grâce à la pompe de dosage.

### **2.3.3. Détermination de la quantité de colorant dans les fibres**

La quantité de colorant absorbée par les fibres a été déterminée par 2 méthodes : la première est la méthode colorimétrique basée sur la quantité du colorant restant dans le bain et la seconde est l'extraction de colorant de la fibre dans un solvant approprié puis la détermination de la quantité de colorant extrait par spectrophotométrie. Nous avons utilisé la première méthode basée sur le bain de teinture dans nos expériences. C'est la raison pour laquelle nous l'exposons ci-dessous.



2.3.3.1. Détermination de la concentration en colorant dans les fibres par spectrophotométrie basée sur le bain

Cette méthode consiste tout simplement à mesurer la quantité en colorant dans le bain par spectrophotométrie et à calculer la quantité de colorant dans la fibre par soustraction par rapport à la quantité de colorant introduite en début de teinture. Ainsi, la quantité du colorant dans la fibre à l'instant  $t$  est exprimée par la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C(t)) \times V_{ac} \quad (2.6)$$

où  $Q_t$  est la quantité de colorant dans la fibre se trouvant dans l'autoclave à l'instant  $t$  [g],

$C_0$  est la concentration initiale en colorant [g/L],

$C(t)$  est la concentration en colorant dans le bain à l'instant  $t$  [g/L],

$V_{ac}$  est le volume de l'autoclave [L].

La concentration en colorant dans la fibre est obtenue en utilisant la relation suivante :

$$M_t = Q_t / P_f \quad (2.7)$$

où  $M_t$  est la concentration de colorant dans la fibre à l'instant  $t$  [g.g<sup>-1</sup>],

$P_f$  est la masse totale de fibre utilisée dans l'autoclave [g].

### 2.3.3.2. Spectrophotomètre SF600 PLUS

Le Spectraflash 600 PLUS (SF600 PLUS) est un spectrophotomètre double-faisceau conçu permettant de mesurer la couleur en mode réflectance et en mode transmittance à intervalles de 10 nanomètres sur le spectre du visible (360-700 nm).

Le SF600 PLUS peut être utilisé pour mesurer une large gamme de liquides et de solides utilisés dans des applications de laboratoire et de production pour le contrôle qualité, la formulation de matières colorantes et la correction de lots.

La *Figure 2.12* ci dessous présente le SF600 PLUS.



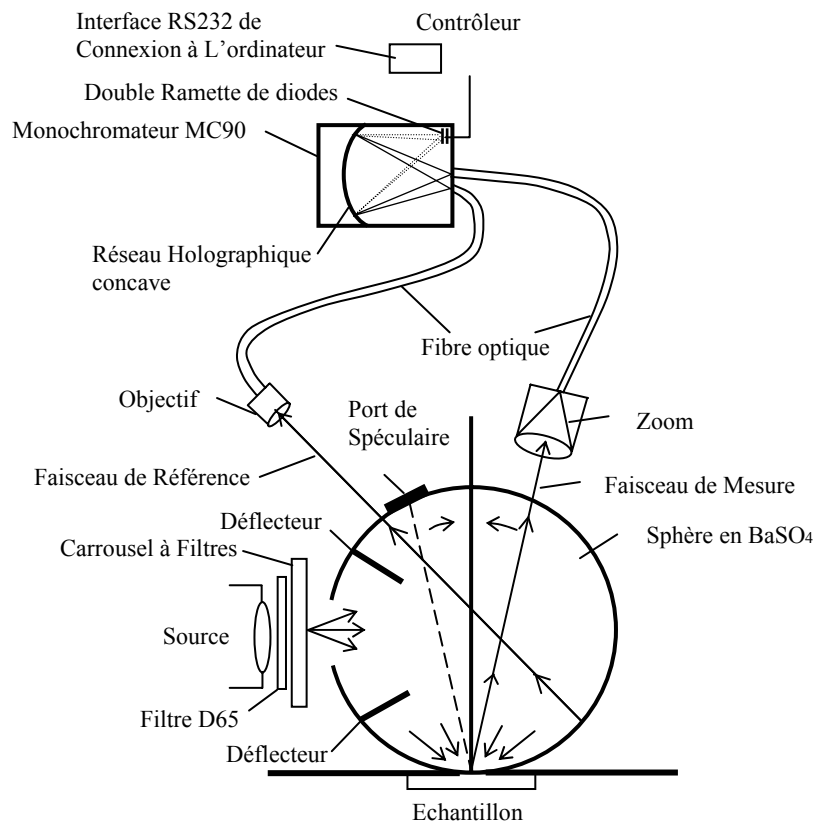
*Figure 2.12. Spectrophotomètre SF600 PLUS*

La source d'illumination est une lampe au xénon pulsée, filtrée pour fournir une illumination D65 incluant une composante UV pour les mesures de blancheur.

Le système optique de détection se compose d'objectifs et fibres optiques sur le faisceau de référence et le faisceau de mesure. Le faisceau de référence est fixe et collecte la lumière en provenance de la sphère. L'utilisation d'un faisceau de référence permet une mesure différentielle afin de réduire les dérives et d'améliorer la répétitivité du spectrophotomètre.

Le système d'analyse (MC90) est un monochromateur double faisceau, basé sur un réseau holographique, utilisant deux barrettes linéaires de photodiodes pour les faisceaux de référence et de mesure. Les données de mesure en réflectance et transmittance sont mesurées

suivant un intervalle de 3 nm de 260 à 700 nm. Une technique sophistiquée d'alignement de longueur d'onde, basée sur la mesure de source à spectre de raies, est utilisée pour calibrer le MC90. Ces données sont utilisées pour calculer les valeurs tous les 10 nm. Le schéma du système optique du spectraflash 600 Plus est présenté par *Figure 2.13*.



*Figure 2.13. Schéma du système optique du spectrophotomètre SF600 PLUS*

Les mesures et la récupération des données se font grâce à un logiciel appelé COLOR TOOLS QC.

Lors de nos expériences, nous avons utilisé l'appareil en mode transmittance afin de mesurer le pourcentage de transmission de lumière à travers les solutions de colorant.

### 2.3.4. DSC 2920 CE

La DSC (Differential Scanning Calorimeter) est une méthode d'analyse thermique qui a un très grand nombre d'applications et qui permet en particulier de déterminer les températures, les enthalpies et sauts de capacité calorifique survenant lors d'évènements thermodynamiques tels que les transitions de phases (températures de transition, de fusion et de cristallisation) et la chaleur spécifique.

Le diagramme de la cellule DSC à flux de chaleur du 2920CE est illustré sur la *Figure 2.14*. L'échantillon et la référence sont posés sur des plates-formes surélevées formées dans le disque thermoélectrique (de constantan), qui sert au transfert primaire de la chaleur du four.

Lors de l'expérience, l'énergie absorbée ou libérée par l'échantillon est compensée en ajoutant ou en soustrayant une quantité équivalente d'énergie électrique. L'ajustement continu et automatique de la puissance énergétique nécessaire pour maintenir l'échantillon à une température identique à celle de la référence fournit un signal électrique variable correspondant au comportement thermique de l'échantillon.

De façon classique, la température du four est élevée ou abaissée linéairement et le flux de chaleur différentiel résultant de l'échantillon et de la référence est contrôlé par des thermocouples de zone fixés au-dessous des plates-formes du disque.

Ces thermocouples sont connectés en série et mesurent le flux de chaleur différentiel par l'équivalent thermique de la loi d'Ohm.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (2.8)$$

où  $dQ/dt$  [mW] est le flux de chaleur,  $\Delta T$  [°C] est la différence de température entre la référence et l'échantillon et  $R_D$  est la résistance thermique du disque de constantan.

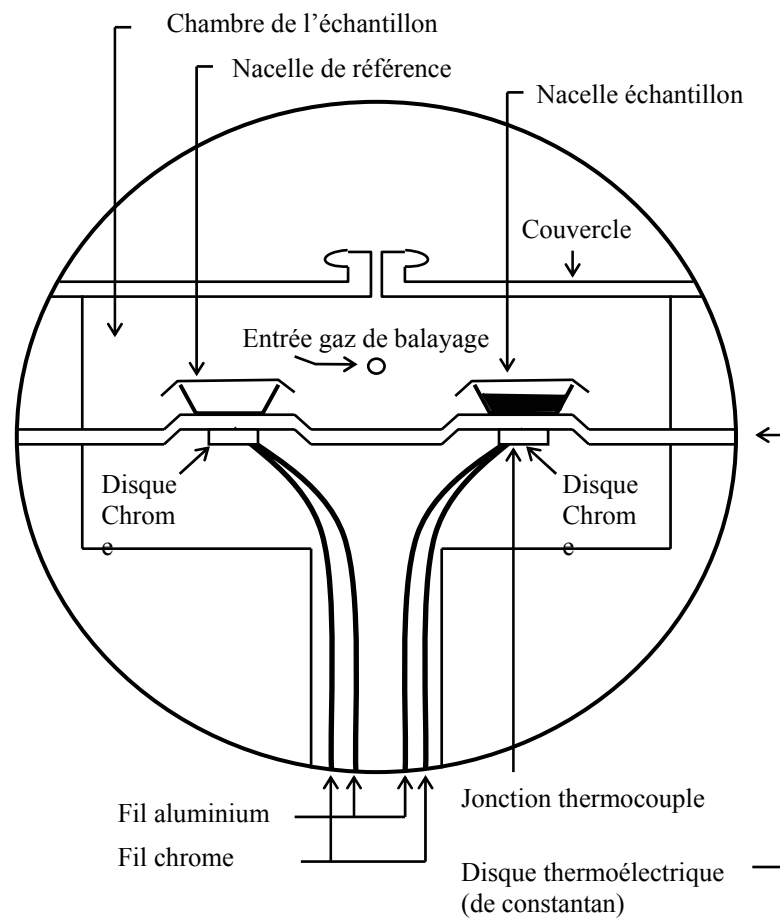


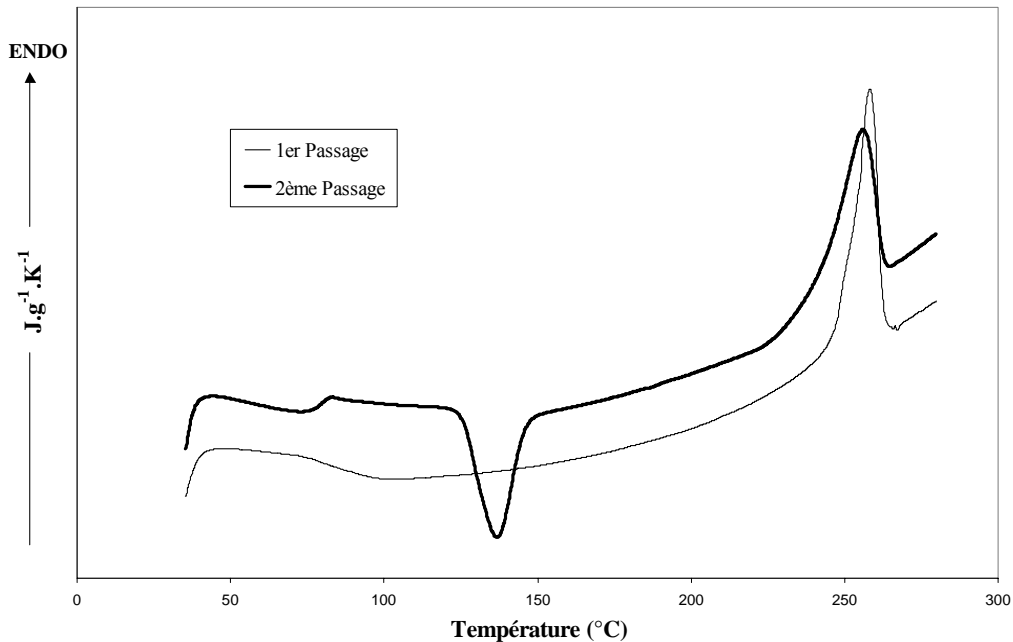
Figure 2.14. Schéma de la DSC à flux de chaleur

En utilisant le DSC, nous avons obtenu la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de fusion ( $T_f$ ) ainsi que le taux de cristallinité du PET constituant les fibres et les microfibrilles utilisées.

Une montée en température à partir de la température ambiante laisse seulement apparaître l'endotherme relative à la fusion des zones cristallines. La détection de la  $T_g$  nécessite la réalisation d'une trempe.

Ainsi, l'échantillon encapsulé est amené au dessus de son point de fusion à 280°C et son état amorphe est rapidement figé dans la glace à 0°C. Un deuxième passage en DSC est ensuite réalisé dans les mêmes conditions que le premier.

Par exemple, la *Figure 2.15* reproduit les deux passages effectués avec le fil de polyester conventionnel (1.46 dtex) (avant la teinture).



*Figure 2.15. Allure des thermogrammes du fil de PET conventionnel non teint aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> passage en DSC*

La mesure de la cristallinité des fibres est très importante pour l'étude et la compréhension des mécanismes de teinture car elle permet l'évaluation du pourcentage de zones amorphes, seules régions accessibles aux molécules de colorant.

La même expérience a été réalisée sur le fil teint, contenant environ 12% de colorant (cf. *Figure 2.16*). Une légère diminution de la valeur de la température de transition vitreuse a été observée.

Ce phénomène a également été mis en évidence par d'autres chercheurs, au Japon [MIT.96] et en Belgique [CLE.99].

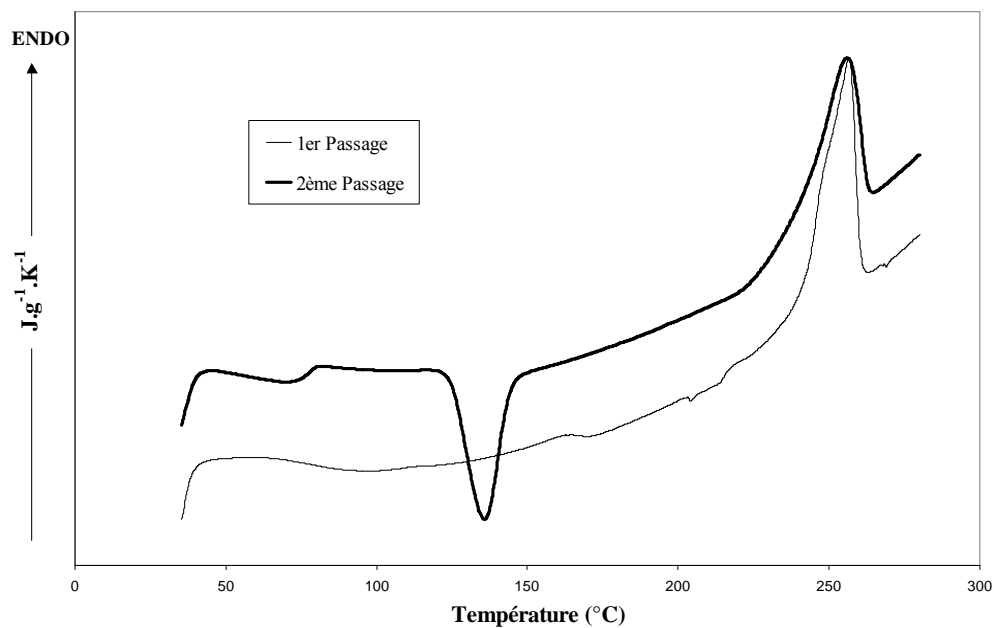


Figure 2.16. Allure des thermogrammes du fil de PET teint aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> passage en DSC

### 2.3.5. Epuisement de bain, loi de Beer - Lambert

Les lois qui décrivent la transmission de la lumière à travers des solutions colorées sont connues sous les noms de lois de Beer et de Lambert.

La loi de Lambert définit la fraction de lumière absorbée par une substance comme indépendante de l'intensité de la lumière. La loi de Lambert s'exprime en terme d'épaisseur du milieu absorbant (2.9)

$$I_T = I_0 e^{-kl} \quad (2.9)$$

où  $I_T$  [%] est l'intensité de la lumière transmise à travers une solution d'épaisseur  $l$  [cm],  $I_0$  [%] est l'intensité de la lumière incidente arrivant sur le milieu absorbant, et  $k$  est une constante.

D'autre part, la loi de Beer traite l'influence de la concentration de la substance colorée sur l'absorption de la lumière. En fait, cette absorption est proportionnelle au nombre de molécules de la substance absorbante à travers laquelle la lumière passe (2.10).

$$I_T = I_0 e^{-k'c} \quad (2.10)$$

où  $k'$  est une constante et  $c$  la concentration de la substance colorée [ $mol L^{-1}$ ].

Les deux lois peuvent être combinées sous la forme suivante :

$$I_T = I_0 e^{-\varepsilon lc} \quad (2.11)$$

où  $\varepsilon$  est une constante.

Ainsi le pourcentage de transmission est donné par l'expression suivante :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad (2.12)$$

Cette transmission n'est toutefois pas une quantité pratique à utiliser pour estimer des colorants car elle ne varie pas avec la concentration de manière linéaire. C'est la raison pour laquelle l'utilisation de la densité optique ou de l'absorbance  $A$  lui est préférée.  $A$  est définie par l'expression suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_T} = \log_{10} \frac{100}{T} = \xi * C(t) \quad (2.13)$$



où  $\xi$  [g/L] et  $\xi = \varepsilon * l$  avec  $\varepsilon$  [ $L * mol^{-1} cm^{-1}$ ] coefficient d'absorption molaire et  $l$  épaisseur de la cuve c'est à dire la longueur du trajet absorbant dans le solution.

Ainsi la procédure de mesure permet l'obtention de la courbe expérimentale  $M_t/M_\infty$  de la manière suivante :

a) On mesure avec le spectrophotomètre la courbe d'absorbance  $A(t)$  (cf. Figure 2.17)

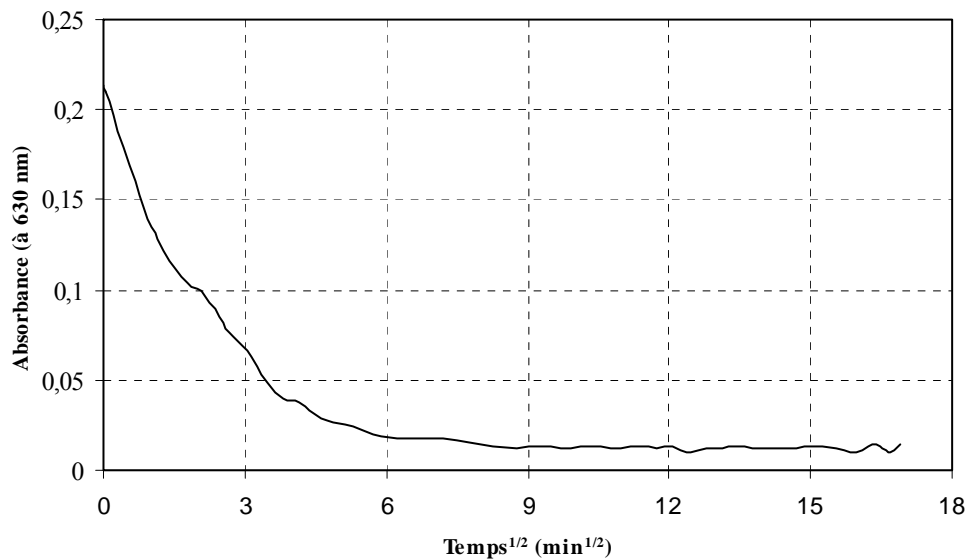


Figure 2.17. Evolution de l'absorbance en fonction du temps pour la microfibre (0.22 dtex) à 2 % et 130 °C

b) On calcule l'épuisement du bain

On calcule la courbe d'épuisement du bain (concentration en colorant dans le bain)  $C(t)$  à partir de la courbe en utilisant l'équation (2.5),  $A = 0.498 C(t)$ .

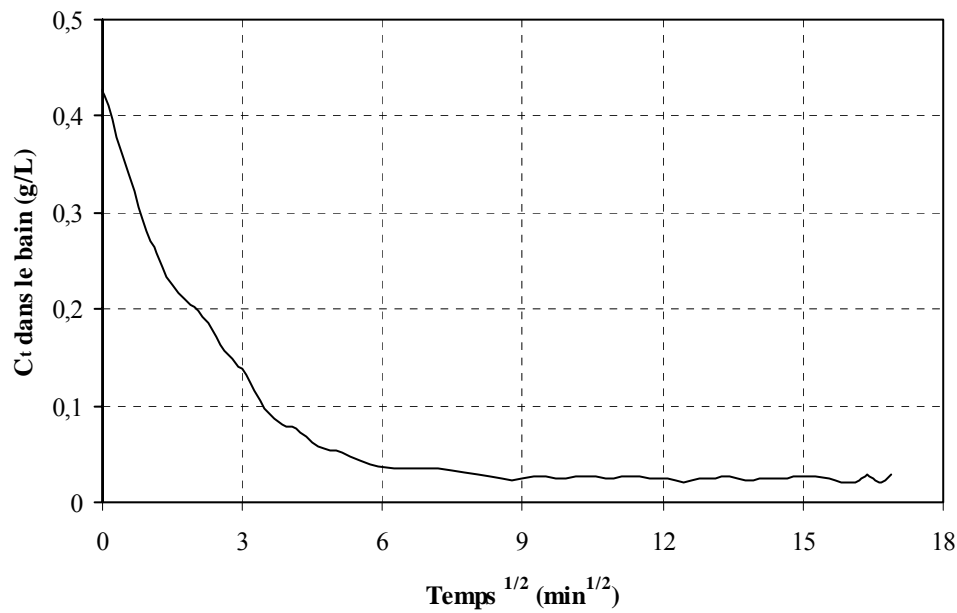


Figure 2.18. Evolution de la concentration de colorant dans le bain en fonction du temps pour la microfibre (0.22 dtex) à 2% et 130°C

c) On calcule la concentration (mg/g) du colorant dans la fibre selon l'expression suivante :

$$Q_t = (C_0 - C(t)) \times V_{ac} \quad (2.14)$$

où  $Q_t$  est la quantité de colorant dans la fibre se trouvant dans l'autoclave à l'instant  $t$  [g],

$C_0$  est la concentration initiale en colorant [g/L],

$C(t)$  est la concentration en colorant dans le bain à l'instant  $t$  [g/L],

$V_{ac}$  est le volume de l'autoclave [L].

La concentration en colorant dans la fibre est obtenue en utilisant la relation suivante :

$$M_t = Q_t / P_f \quad (2.15)$$

où  $M_t$  est la concentration de colorant dans la fibre à l'instant  $t$  [ $g \cdot g^{-1}$ ],

$P_f$  est la masse totale de fibre utilisée dans l'autoclave [g].

Finalement la concentration de colorant dans la fibre à l'équilibre est obtenue de la manière suivante :

$$M_\infty = (C_0 - C_\infty) * V_{ac} / P_f \quad (2.16)$$

où  $C_\infty$  est la concentration en colorant dans le bain à l'équilibre.

La Figure 2.18 montre la dynamique de teinture exprimée par  $M_t/M_\infty$ .

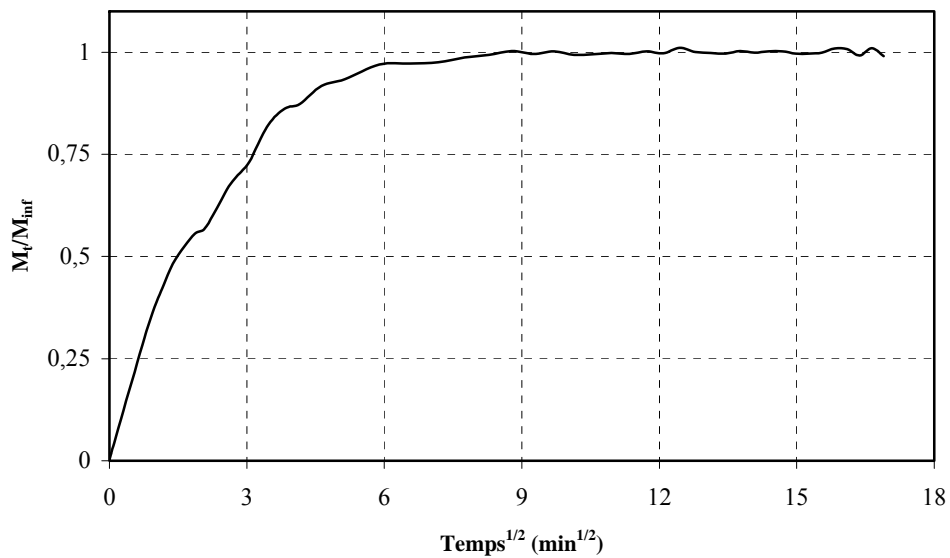


Figure 2.18. Evolution de  $M_t/M_\infty$  au cours du temps pour la teinture de la microfibre (0.22 dtex) à 2% et 130°C

### 2.3.6. Détermination du coefficient de diffusion apparente expérimental

Le coefficient de diffusion apparente « *expérimental* » est déterminé à partir de la courbe expérimentale de  $M_t/M_\infty$ . La procédure de calcul de  $D_f$  est détaillé au *Chapitre 2.2.1*.

L'évolution de  $D_f$  ainsi obtenue en fonction des paramètres de teinture tels que la concentration initiale en colorant, le profil de température appliqué et les propriétés des fibres, est utilisée pour l'établissement d'un modèle de diffusion pour les fibres et microfibrilles de polyester. L'analyse de cette évolution permet également la compréhension des phénomènes de diffusion des molécules de colorant dans les fibres.

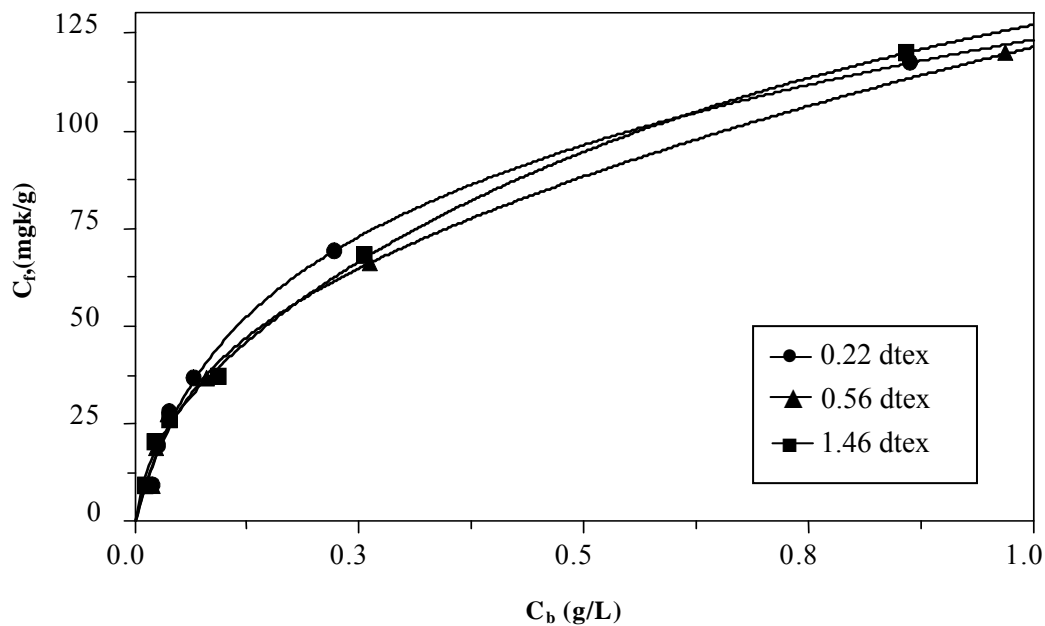
## 2.4. Résultats et discussions

Nous étudions dans ce chapitre plusieurs phénomènes relatifs à la teinture des microfibrilles de polyester présentant des différences par rapport à la teinture des fibres traditionnelles. Une attention particulière est consacrée aux isothermes de sorption, à la dynamique de teinture et au coefficient de diffusion apparente [PAR.03].

### 2.4.1. Isothermes de sorption (110°C, 120°C et 130°C, super microfibrilles, microfibrilles et fibres)

Il est possible de trouver dans la littérature spécialisée de nombreuses études concernant les isothermes de sorption et notamment les modèles bi-modes d'isothermes incluant le modèle de Nernst et celui de Langmuir. Ces modèles bi modes sont particulièrement utiles dans le cas des teintures à basse température (entre 60°C et 120°C) [SHI.95, NAK.95, NAK.00]. Ils évoluent avec les conditions de teinture. Par exemple, le modèle de Langmuir croît avec l'augmentation de la température du bain et la diminution de la taille des molécules de colorant.

Dans un premier temps, nous avons étudié les isothermes de sorption pour les différentes fibres (1.46 ...0.22 dtex) à 130°C. En fait, cette température est la plus souvent utilisée dans le cadre des teintures commerciales. La *Figure 2.19* montre les résultats expérimentaux obtenus (points) en superposition avec le modèle de Langmuir (ligne pleine) pour différentes fibres.



*Figure 2.19. Isothermes de sorption de Langmuir pour les différentes fibres à 130 °C*

Il est évident que ce modèle (Langmuir) correspond aux isothermes obtenues par les expériences. Cependant, l'équation 2.13 relative au modèle bi mode (Langmuir et Nernst) ne correspond pas aux résultats expérimentaux obtenus. Ceci confirme l'observation précédente que la contribution au sou modèle de Langmuir croit avec l'augmentation de la température du bain.

$$C_f = C_p + C_L = K_P C_b + \frac{K_L S C_b}{1 + K_L C_b} \quad (2.13)$$

Nous avons aussi résumé dans le *Tableau 2.2* les valeurs des paramètres intervenant dans le modèle de Langmuir. On peut constater que les paramètres  $K_L$  et  $R$  croient avec la diminution du titre de la fibre. Ceci montre que le modèle de Langmuir est plus adapté aux microfibrilles qu'aux fibres traditionnelles.

Tableau 2.2 Evolution des paramètres des courbes de sorption à 130°C

Parameter	Sorption parameter values at 130°C		
	$K_L$ (l/g)	$S$ (g/kg)	$R$ (%)
<i>0.22 dtex</i>	4.927	142.78	99.63
<i>0.56 dtex</i>	3.976	146.98	99.16
<i>1.46 dtex</i>	3.699	154.25	99.14

En ce qui concerne les super microfibrilles (0.07 dtex), les expériences de teinture à 120°C et 130°C ont été réalisées afin de déterminer les isothermes de sorption ainsi que les modèles les plus adaptés. Ces résultats sont montrés sur la *Figure 2.20*.

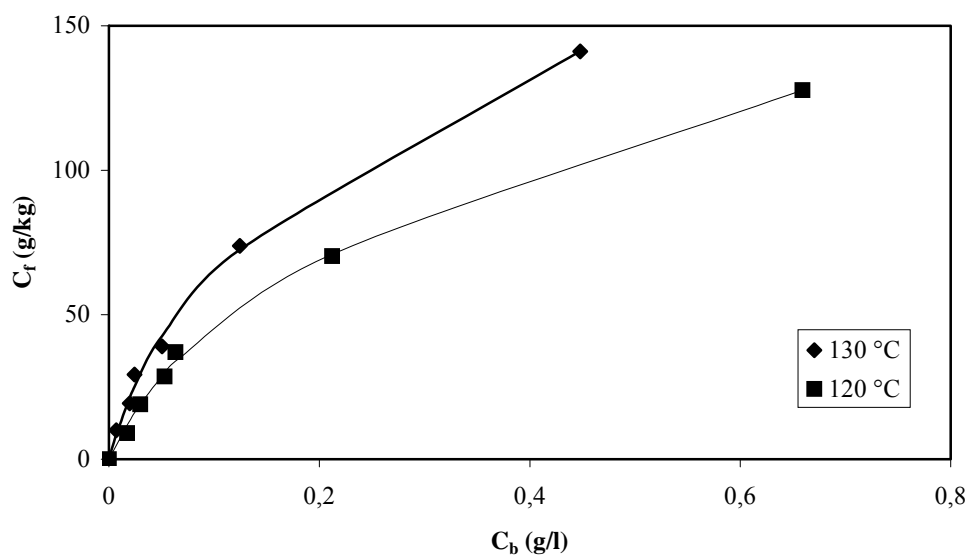


Figure 2.20. Isothermes de sorption pour la super microfibre à différentes températures

Il s'avère que le modèle de Langmuir seul n'est pas suffisant pour décrire les isothermes de sorption de ces super-microfibres. Il est donc nécessaire d'utiliser dans ce cas le modèle bi mode simple (Langmuir et Nernst) (2.13). Les valeurs des paramètres sont données dans les Tableaux 2.3 pour la température du bain de 120°C et 2.4 pour 130°C.

Tableau 2.3 Evolution des paramètres des courbes de sorption à 120 °C pour toutes les fibres

Titre de Fibre	Paramètre de sorption à 120°C			
	$K_P$ (l/g)	$K_L$ (l/g)	$S$ (g/kg)	$R$ (%)
0.07 dtex	90.232	8.603	80.230	99.63
0.22 dtex	-	4.842	137.102	98.21
0.56 dtex	-	5.401	118.602	99.51
1.46 dtex	-	5.852	126.014	98.55

Tableau 2.4 Evolution des paramètres des courbes de sorption à 130 °C pour toutes les fibres

Titre de Fibre	Paramètre de sorption à 130°C			
	$K_P$ (l/g)	$K_L$ (l/g)	$S$ (g/kg)	$R$ (%)
0.07 dtex	153	14.110	83.872	99.89
0.22 dtex	-	4.927	142.78	99.63
0.56 dtex	-	3.976	146.98	99.16
1.46 dtex	-	3.699	154.25	99.14

Ces deux tableaux donnent en même temps les paramètres  $K_L$ ,  $S$  et  $R$  concernant le modèle de Langmuir des microfibrilles et fibres à 120°C et 130°C.

La Figure 2.21 montre les isothermes de sorption pour les microfibrilles et fibres (0.22dtex, 0.56 dtex et 1.46 dtex) à 120°C.

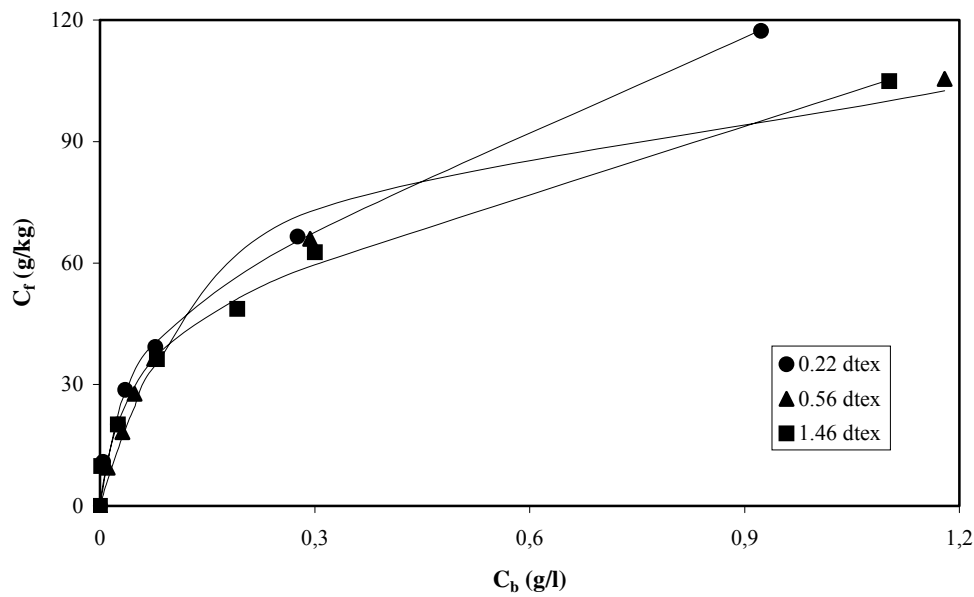


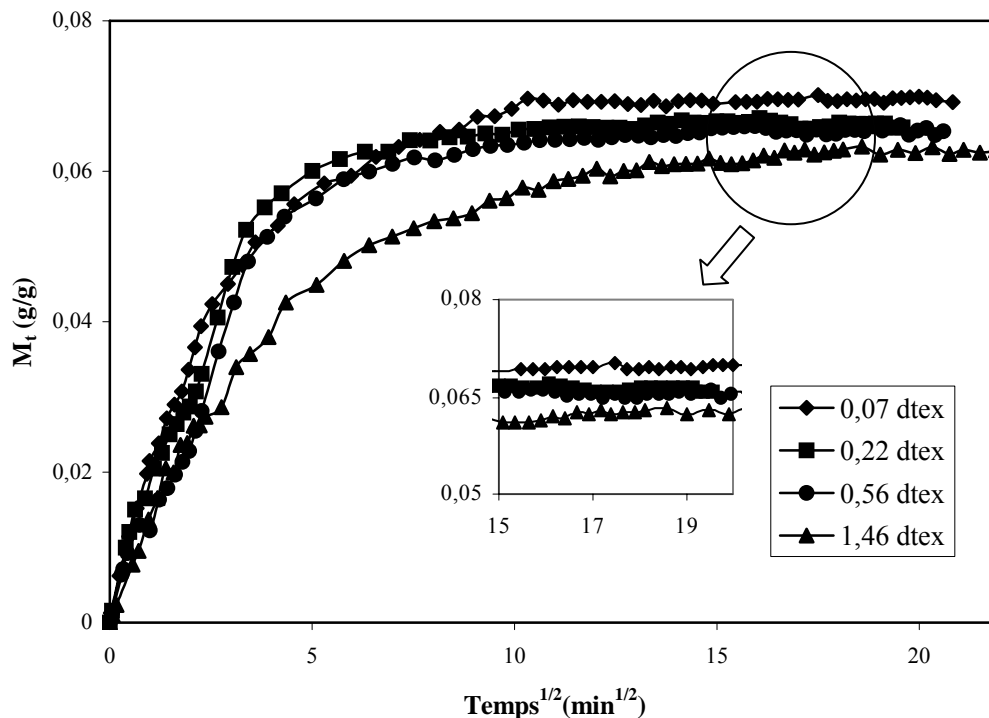
Figure 2.21. Isotherme de sorption de Langmuir pour les différentes fibres à 120°C

#### 2.4.2. Dynamique de teinture ( $M_t$ et $M_\infty$ )

La dynamique de teinture exprimée par l'évolution de  $M_t$  dans le temps a été étudiée pour différents titres de fibre, à des températures de bain différentes (120°C et 130°C) et avec les concentrations initiales en colorant variant entre 0.5% et 16%. En même temps, le coefficient de diffusion apparente correspondant à ces expériences a été déterminé par la méthode décrite au chapitre 2.2.1. Afin de mieux pouvoir comparer les résultats de teinture relatifs à la dynamique du processus, nous avons tracé l'évolution de  $M_t$  [g] en fonction du temps. Ainsi, en évitant de normaliser  $M_t$  par rapport à  $M_\infty$  les effets de la dynamique sont plus visibles et il est aussi possible de détecter la valeur de  $M_t$  à l'équilibre ( $M_\infty$ ) pour chaque fibre de manière absolue. Cela signifie que l'on voit concrètement l'évolution de la quantité de colorant par gramme de fibre dans le temps.



Cette dynamique de teinture est montrée sur les *Figures 2.22* et *2.23* pour toutes les fibres utilisées (0.07 dtex à 1.46 dtex) et pour les concentrations initiales de colorant de 8% et 16% à 120°C. En fait, nous avons choisi de montrer uniquement les évolutions de  $M_t$  pour ces deux concentrations initiales étant donné qu'elles correspondent au bain de transition (pour  $C_0=8\%$ ) et bain infini (pour  $C_0=16\%$ ). Les résultats expérimentaux pour les autres concentrations initiales montrent des évolutions similaires.



*Figure 2.22. Evolution de  $M_t$  au cours du temps pour toutes les fibres et la concentration initiale de colorant de 8% et 120°C*

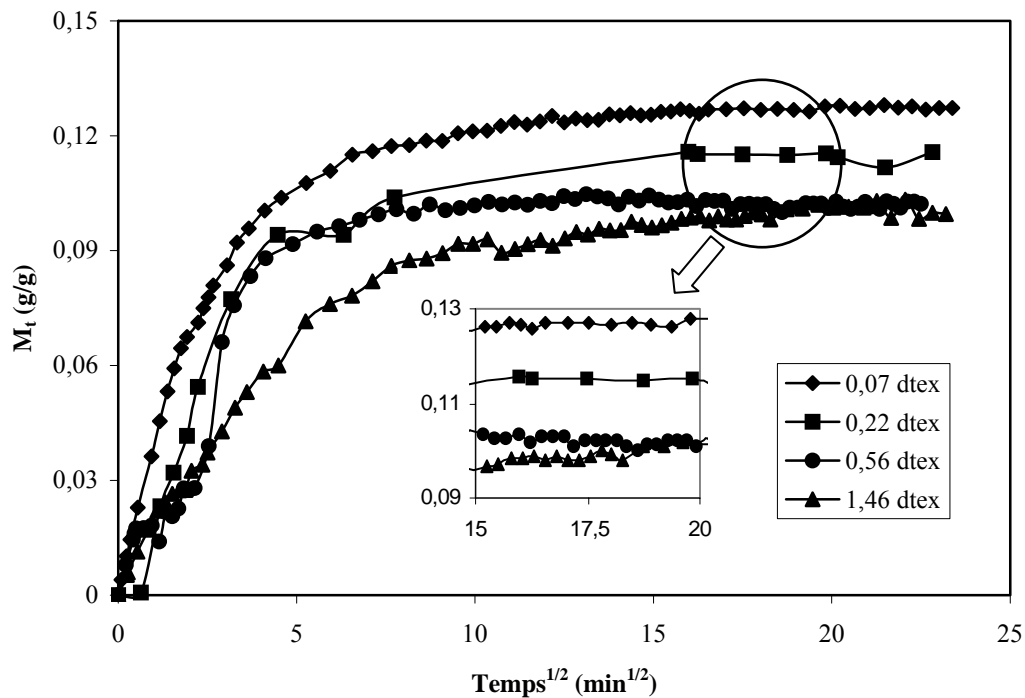


Figure 2.23. Evolution de  $M_t$  au cours du temps pour toutes les fibres et la concentration initiale de colorant de 16% et 120°C

Les Figures 2.24 et 2.25 présentent les évolutions dans les mêmes conditions expérimentales à part la température du bain qui est égale à 130°C.

L'analyse de ces résultats implique plusieurs conclusions. Dans un premier temps, les courbes confirment la diminution du titre de la fibre augmente la vitesse de croissance de  $M_t$ . Ceci est valable pour les deux températures de bain et peut être expliqué par la surface de la fibre exposée aux molécules de colorant. En fait, cette surface notée  $A$  [cm<sup>2</sup>/g] croît avec la diminution du titre de la fibre (cf. Chapitre 2.3.1, Tableau 2.1). Ce phénomène est toutefois plus important à des températures plus basses (120°C). A des températures de bain plus élevées (130°C), la diffusion des molécules de colorant devient plus significative faisant ainsi de la température de bain le facteur le plus dominant par rapport à la surface exposée  $A$ . Dans

ce cas, l'influence de la surface  $A$  décroît et les écarts de teinture au niveau de la dynamique (cf. Figures 2.24 et 2.25).

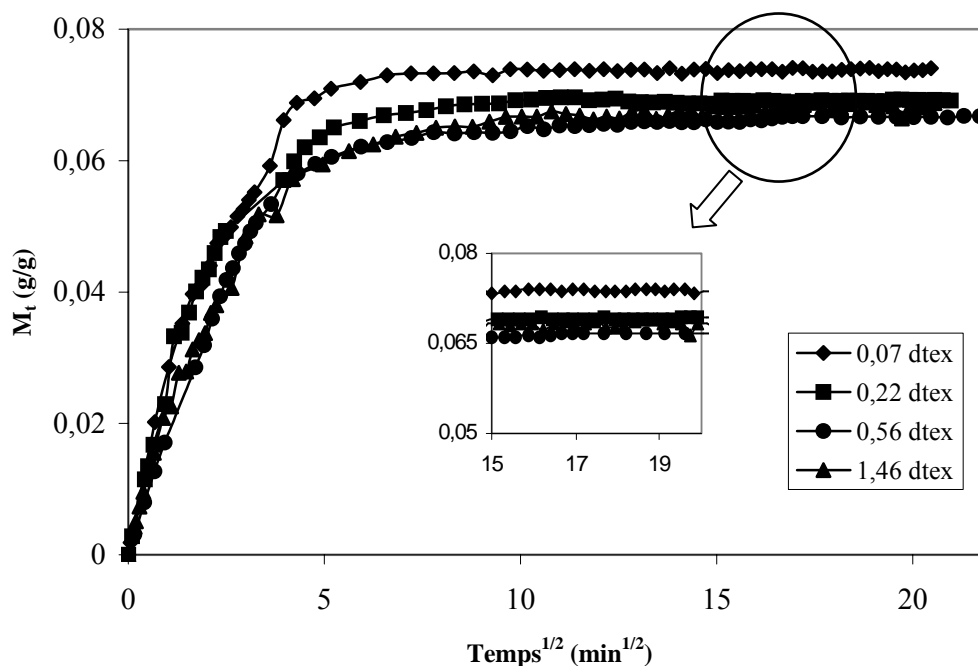


Figure 2.24. Evolution de  $M_t$  au cours du temps pour toutes les fibres et la concentration initiale de colorant de 8% et 130°C

En plus de l'évolution de  $M_t$  en fonction du temps, la dynamique de teinture est également caractérisée par la valeur de  $M_t$  de saturation (à l'équilibre) appelée  $M_\infty$ . On peut constater sur les Figures de 2.22 à 2.25 que  $M_\infty$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant et la température de bain pour la même fibre. De plus,  $M_\infty$  est inversement proportionnel au titre de la fibre. Ceci confirme le fait que les super microfibrés ont des capacités de teinture plus importantes que les microfibrés ayant elles mêmes une capacité plus grande que les fibres conventionnelles.

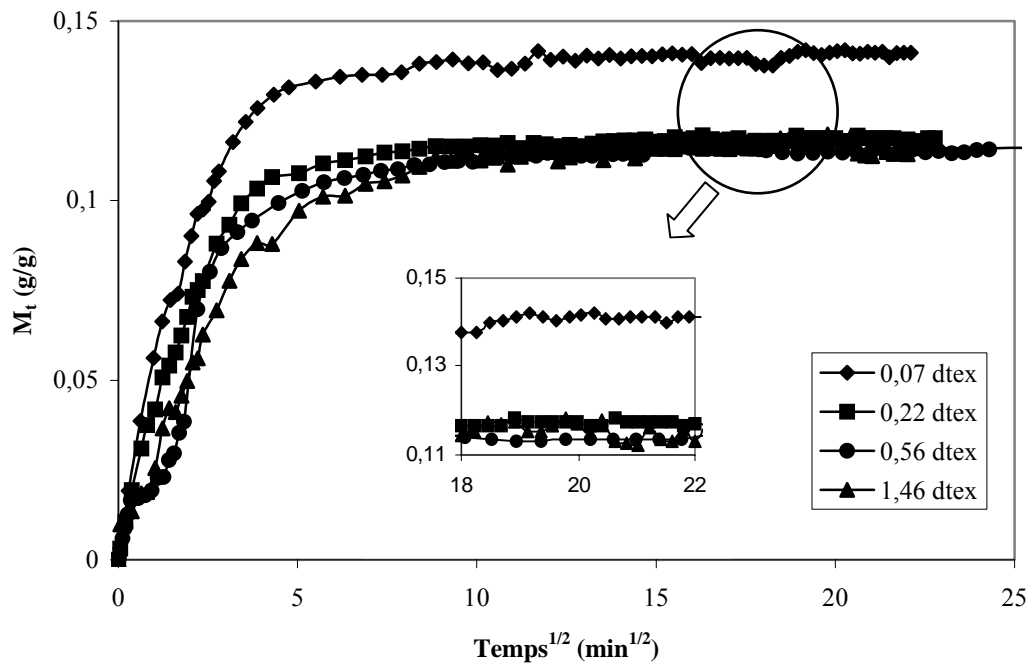


Figure 2.25. Evolution de  $M_t$  au cours du temps pour toutes les fibres et la concentration initiale de colorant de 16% et 130°C

En réalité, à des températures de bain plus importantes et pour des concentrations initiales plus grandes, plus de molécules sont disponibles pour des sites susceptibles d'absorber ces molécules. En même temps, la quantité disponible de ces sites croît avec la diminution du titre des fibres. Ainsi, nous supposons qu'il y ait plus de sites dans les super microfibrilles que dans les microfibrilles ou fibres. Cela implique une plus grande différence des valeurs de  $M_\infty$  pour la concentration initiale de 16% où la capacité de bain à fournir les molécules de colorant (capacité de bain de teinture) est plus importante (cf. Figures 2.24 et 2.25). Cette différence entre les valeurs de  $M_\infty$  est moins prononcée pour la concentration initiale de 8% où la capacité de teinture de bain est plus petite (cf. Figures 2.22 et 2.23).

### 2.4.3. Coefficient de diffusion apparente

Le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  pour les différentes fibres a été analysé uniquement durant la phase du bain infini. En fait, pendant la phase du bain fini, la valeur de  $D_f$  est beaucoup moins importante et présente un intérêt limité pour la teinture. Le coefficient de diffusion apparente correspondant au bain infini et bain de transition durant la phase « infinie » est lié au gradient de la dynamique de teinture ( $M_t/M_\infty$ ). Cette donnée relative exprime le degré de variation de  $M_t/M_\infty$  plutôt que la quantité de colorant dans la fibre de polyester. De ce fait, il n'est pas suffisant pour décrire un processus de teinture état qu'il n'exprime que le gradient de la dynamique de teinture. Cette description en plus de  $D_f$  doit comporter la valeur de  $M_t$  de saturation (à l'équilibre) appelée  $M_\infty$ . De plus, l'influence du titre de la fibre sur le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  a été analysée en observant l'évolution de  $D_f/r^2$ . De cette manière, on pondère le coefficient de diffusion apparente par rapport au titre de la fibre examinée.

Les *Figures 2.26* et *2.27* montrent l'évolution de  $D_f$  et de  $D_f/r^2$  pour toutes les fibres utilisées avec la concentration initiale de 8% et à 120 °C et 130 °C.

Nous pouvons constater que la durée de la phase infinie dans le cadre des bains de transition décroît avec la diminution du titre de la fibre considérée. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour les super microfibrés où la capacité de teinture est très importante et la quantité des molécules pénétrant la matière grande au début de teinture. La deuxième constatation est que la durée du bain infini diminue avec l'augmentation de la température quelque soit la fibre. Ceci est dû à une meilleure diffusion à des températures élevées épuisant plus rapidement le bain.

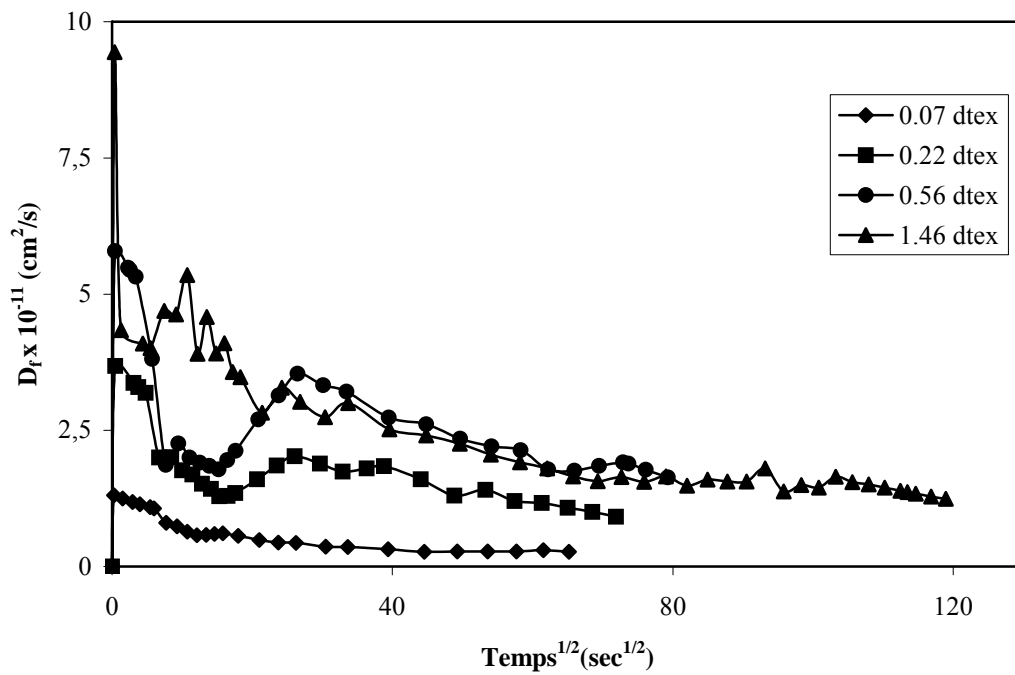


Figure 2.26. Evolutions de  $D_f$  en fonction du temps pour toutes les fibres à 8% et 120°C

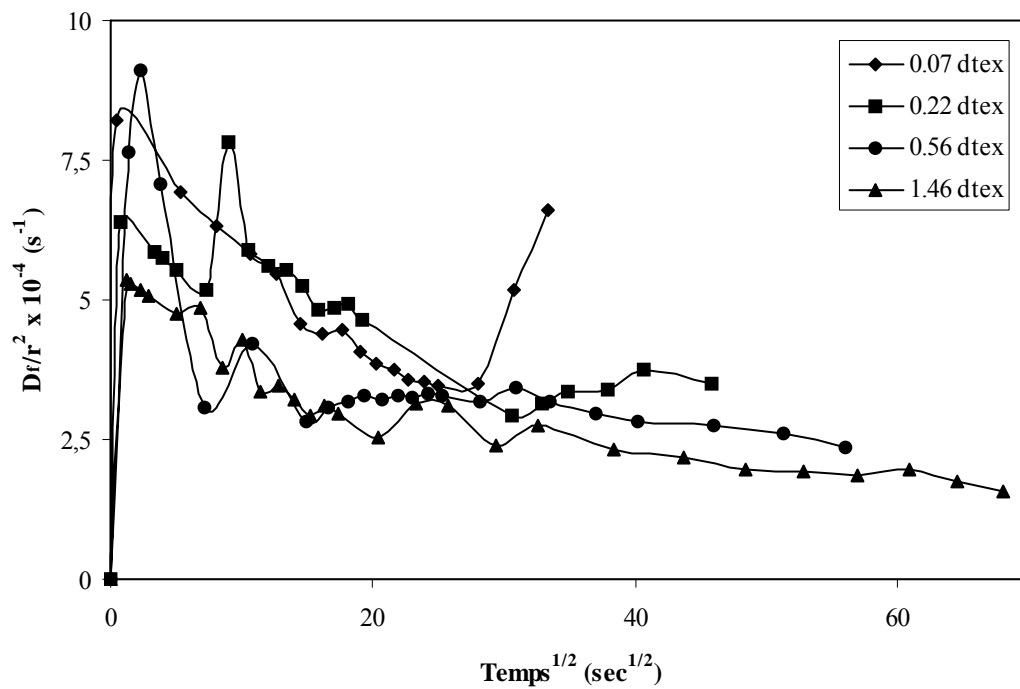
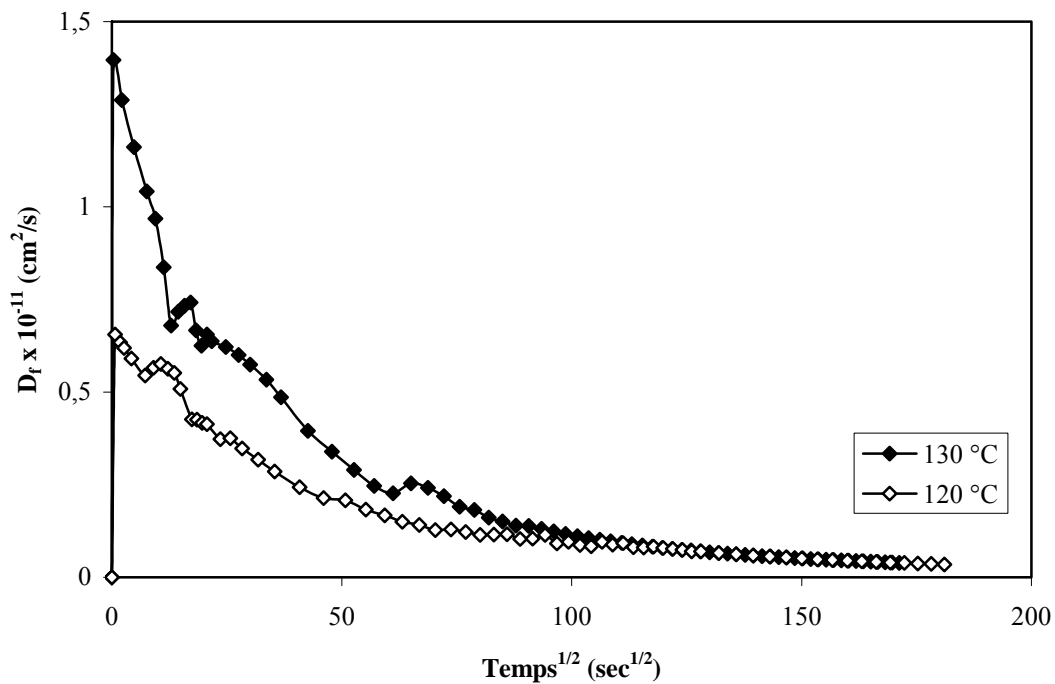


Figure 2.27. Evolutions de  $D_f/r^2$  en fonction du temps pour toutes les fibres à 8% et 130°C

Une analyse approfondie des résultats présentés sur la *Figure 2.27* montre que l'amplitude du coefficient de diffusion apparente pondéré par rapport à la fibre croît avec la diminution du titre.

Finalement, la *Figure 2.28* montre le coefficient de diffusion apparente pour la super microfibre (0.07 dtex), pour la concentration initiale  $C_0 = 16\%$  (bain infini) et pour les températures  $T = 120^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ . Le résultat observé prouve le fait que la température du bain améliore la diffusion, ceci étant vrai pour tous types de fibre de polyester.



*Figure 2.28. Evolutions de  $D_f$  en fonction du temps pour la super microfibre à 16% et à différentes températures (120 et  $130^\circ\text{C}$ ).*

## 2.5. Conclusion et analyse

Les premiers résultats montrent que les isothermes de sorption des super microfibres diffèrent des isothermes de sorptions des microfibres et fibres conventionnelles. Ceci peut provenir des différences au niveau du processus de fabrication et de la diffusion plus importante due à une surface exposée au colorant beaucoup plus importante. Ceci signifie aussi que le processus de teinture doit être adapté.

D'autres résultats concernent les changements de la dynamique de teinture provoqués par les différences de surface exposée et par la capacité de teinture. Ils montrent que les super microfibres peuvent accepter plus de colorant et qu'elles devraient être teintées à des températures de bain plus élevées.

D'autres part, nous avons constaté que le coefficient de diffusion apparente, représentant le paramètre le plus significatif de la teinture, dépend fortement de la concentration initiale du colorant, de la température de bain, du titre de la fibre et du temps.

Le chapitre suivant en particulier traite la modélisation de ce coefficient de diffusion apparente en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes liés à la teinture. Le modèle développé est également susceptible d'aider les teinturiers à développer les méthodes de commande optimales.



# *MODELISATION DE LA DIFFUSION*

### 3. Modélisation de la diffusion

Nous présentons dans ce chapitre l'état de l'art concernant la modélisation de la diffusion en teinture ainsi que nos résultats et notre modèle applicable aux microfibrilles de polyester. En réalité, il s'agit de la modélisation du coefficient de diffusion apparente qui est le paramètre le plus important de la teinture.

#### 3.1. Définition et modélisation de la diffusion

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre, comme résultat des mouvements aléatoires des molécules. En fait, imaginons deux zones d'un même système avec des concentrations différentes où les molécules se déplacent de façon aléatoire dans toutes les directions. Il est évident qu'il y aura plus de molécules qui vont se déplacer de la zone à forte concentration vers la zone à faible concentration que dans l'autre direction. Cela s'explique par le fait que dans la zone à forte concentration, il y a plus de molécules et donc la probabilité que ces molécules se déplacent vers la zone à faible concentration.

##### 3.1.1. Lois de Fick

La théorie de la diffusion est basée sur l'hypothèse que le flux de la substance diffusante à travers l'unité de surface est directement proportionnel au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à cette unité de surface i.e.

$$J = -D_f \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.1)$$

où  $J [g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}]$  représente le flux,

$\partial C/\partial x$  [ $g \cdot cm^{-4}$ ] est le gradient de la concentration,  
 et  $D_f$  [ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ] est le coefficient de diffusion apparente.

Dans certains cas, le coefficient de diffusion apparente peut être considéré comme une constante tandis que dans le cas des polymères, le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  dépend fortement de la concentration et d'autres paramètres tels que la température.

L'équation (3.1) est appelée “*Première loi de Fick*”. Le signe négatif dans l'expression (3.1) apparaît en raison du fait que la diffusion survient dans la direction opposée à celle du gradient de concentration.

Les équations différentielles de la diffusion dans les milieux isotopiques sont dérivées de l'équation (3.1). Pour cela, considérons le volume représenté sur la *Figure 3.1* dont les cotés sont parallèles aux axes de coordonnées de longueurs  $2dx$ ,  $2dy$  et  $2dz$ , soit le centre de ce volume  $P(x,y,z)$  où la concentration de la matière diffusante est  $C$ , soient les cotés  $ABCD$  et  $A'B'C'D'$  perpendiculaires à l'axe  $x$  (cf. *Figure 3.1*), dans ce cas, le flux de la matière entrant par le coté  $ABCD$  dans le plan  $x - dx$  peut être défini par l'expression 3.2.

$$4dydz \left( J_x - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) \quad (3.2)$$

Le flux de la matière sortant par le coté  $A'B'C'D'$  peut être défini par l'expression (3.3).

$$4dydz \left( J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) \quad (3.3)$$

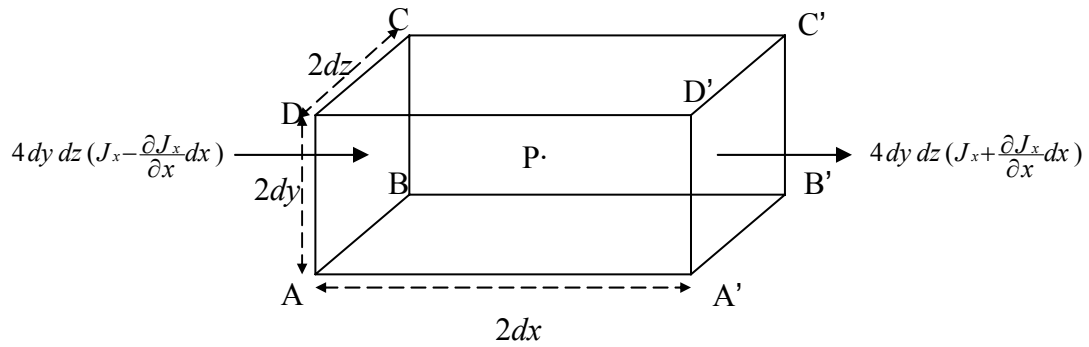


Figure 3.1. L'élément de volume

La contribution au taux d'augmentation de la quantité de substance diffusante dans l'élément de volume par ces deux cotés est ainsi égale à :

$$-8 dx dy dz \frac{\partial J_x}{\partial x} \tag{3.4}$$

De manière similaire, on peut obtenir les expressions suivantes (3.5 et 3.6) concernant les deux autres cotés (selon les axes  $y$  et  $z$ ).

$$-8 dx dy dz \frac{\partial J_y}{\partial y} \tag{3.5}$$

$$-8 dx dy dz \frac{\partial J_z}{\partial z} \tag{3.6}$$

En même temps, on peut définir le taux selon lequel la quantité de substance diffusante dans l'élément augmente par l'expression 3.7.

$$8dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.7)$$

Finalement, on obtient l'expression 3.8.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 \quad (3.8)$$

Si le coefficient de diffusion apparente est constant,  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  sont définies selon l'équation (3.1) et l'équation (3.8) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.9)$$

Etant donné que la diffusion a lieu selon une seule dimension, c'est-à-dire un gradient de concentration uniquement selon l'axe  $x$ , l'équation (3.9) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

Cette expression est aussi appelée la deuxième loi de Fick.

### 3.1.2. Diffusion et teinture

Souvent le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  dépend de la concentration. De plus, dans les milieux non homogènes, la diffusion varie en fonction de la position  $(x, y, z)$  dans le système de diffusion, l'équation (3.8) devient alors:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_f \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_f \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_f \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.11)$$

où  $D_f$  est la fonction de  $x, y, z$  et  $C$ .

D'autre part, si le coefficient de diffusion apparente dépend uniquement du temps pendant la durée de diffusion :

$$D_f = f(t), \quad (3.12)$$

On définit une nouvelle échelle de temps  $T$  telle que :

$$dT = f(t)dt \quad (3.13)$$

L'équation de diffusion devient alors :

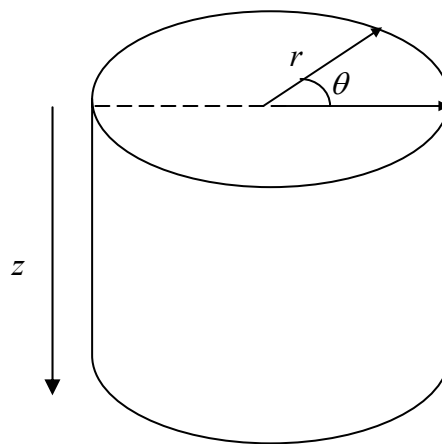
$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.14)$$

La forme de cette équation est identique à celle de l'équation (3.9).

Dans le cas de diffusion dans un cylindre, il faut prendre les coordonnées cylindriques (cf. *Figure 3.2*).

$$x=r\cos\theta \quad (3.15)$$

$$y=r\sin\theta \quad (3.16)$$



*Figure 3.2. Coordonnées cylindriques*

Si l'on considère que l'élément de volume est un cylindre défini par les paramètres suivants :  $dr$ ,  $r d\theta$  et  $dz$ , nous obtenons l'équation (3.17) qui permet de déterminer la diffusion à partir des coordonnées cylindriques :  $r$ ,  $\theta$  et  $z$ .

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (rD_f \frac{\partial C}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{D_f}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} (rD_f \frac{\partial C}{\partial z}) \right\} \quad (3.17)$$

A partir des hypothèses que l'élément de volume est un très long cylindre et que le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  est constant, l'équation (3.17) de diffusion devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_f}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{r \partial^2 C}{\partial z^2} \right\} \quad (3.18)$$

Dans ce cas, la concentration  $C$  dépend uniquement du rayon  $r$  et du temps  $t$ , l'équation de diffusion peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{D_f \partial C}{\partial r} \right) \quad (3.19)$$

En même temps, nous désignons par  $M_t$  la quantité de matière diffusé à l'instant  $t$  et  $M_\infty$  la même quantité pour  $t \rightarrow \infty$ .

Ainsi, on peut réécrire l'équation (3.1).

$$J = \frac{dM_t}{dt} = -D_f \left( \frac{dC}{dt} \right)_t \quad (3.20)$$

La solution de l'équation (3.19), en utilisant l'hypothèse du bain infini (la concentration en surface de la fibre constante) et l'expression (3.20), est donnée ci-dessous [HIL.28].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{4}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 (D_f t / r^2)) \quad (3.21)$$

où  $M_t$  est la quantité de colorant dans la fibre au temps  $t$ ,

$M_\infty$  est la quantité de colorant à l'équilibre,

$D_f$  est le coefficient de diffusion apparente du colorant dans la fibre ( $cm^2/s$ ),

$t$  est le temps de teinture ( $s$ ),



$r$  est le rayon de la fibre ( $cm$ ),

$\beta_n$  sont les racines positives non nulles de l'équation:  $J_0(\beta_n) = 0$

et  $J_0$  est la fonction de Bessel à l'ordre 0.

La résolution de l'équation (3.19) dans les conditions du bain fini (la concentration en surface de la fibre décroissante) donne l'équation de Wilson (3.22).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)\exp(-q_n^2(D_f t/r^2))}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \quad (3.22)$$

où  $\alpha$  égale à  $(I-E_\infty)/E_\infty$

$E_\infty$  est la concentration dans la fibre à équilibre

$q_n$  représentent les racines positives non nulles de l'équation :  $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$

Les deux équations précédentes (Hill et Wilson) ont été obtenues avec comme hypothèse de départ : le coefficient de diffusion apparente constant. Ceci signifie que  $D_f$  ne dépend ni de la concentration ni de la température du bain. Il est évident que cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas de la teinture des fibres de polyester par les colorants dispersés. Comme nous l'avons déjà précisé dans le premier chapitre, la diffusion dépend fortement de tous ces paramètres et notamment de la température du bain. Cependant, les seuls outils nous permettant d'évaluer le coefficient de diffusion apparente à partir des données expérimentales sont les équations de Hill et de Wilson. C'est la raison pour laquelle nous prenons en compte l'hypothèse initiale ( $D_f = \text{constant}$ ) mais uniquement durant les courts laps de temps (période d'échantillonnage) où les variations de la température et de la concentration peuvent être considérées comme négligeables. Ainsi, durant les périodes d'échantillonnage, le coefficient de diffusion apparente est constant ce qui nous permet d'inverser l'équation de

Hill (pour le bain infini) ou de Wilson (pour le bain fini) pour obtenir la valeur du coefficient de diffusion apparente.

La modélisation de la diffusion s'appuie ensuite sur les courbes expérimentales obtenues à partir des dynamiques de teinture dans des conditions différentes ( $T, C_0 \dots$ ).

Le modèle que nous exposons dans ce chapitre est un modèle de comportement destiné essentiellement aux teinturiers afin de les aider dans le choix des paramètres.

De plus, ce modèle rend possible la commande en temps réel et la réalisation de teintures virtuelles.

### 3.1.3. Etat de l'art – Modèles de diffusion

Avant de présenter nos résultats de modélisation, nous allons analyser les modèles existants dans la littérature.

Militky [MIL.77] a établi une relation entre les coefficients de diffusion et les temps de demi-teinture. Le coefficient de diffusion apparente n'est pas obtenu directement à partir des équations de Hill et Wilson, quelques approximations ont été nécessaires.

Au temps de demi teinture  $t_{1/2}$ , le coefficient de diffusion apparente peut être déterminé à partir de l'expression (3.23).

$$\frac{D_f t_{1/2}}{r^2} = \left( 1,36 + \frac{2,64}{1 - E_s} \right)^{-2} \quad (3.23)$$

où  $E_s$  est l'épuisement à l'équilibre.

Cette équation peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion apparente pour des valeurs de  $E_s$  allant de 0 à 0.999 et si l'on compare les valeurs obtenues à d'autres méthodes de détermination de  $D_f$ , l'écart maximal est de 2.8%.

Bien que les coefficients de diffusion obtenus en appliquant cette équation ne constituent qu'une estimation des coefficients de diffusion réels, ils caractérisent le processus entier de teinture et permettent de comparer différents systèmes de teinture.

*a) Expression du coefficient de diffusion apparente en fonction de la concentration [VIC.54]*

Diverses équations permettant de relier le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  et la concentration en colorant dans la fibre ont été développées.

Garvie et Neale [GAR.38] ont étudié le processus de diffusion du colorant Bleu FF dans des films de cellulose, des mesures effectuées sont :

- La vitesse de teinture d'un film de cellulose,
- La vitesse de diffusion à travers un seul film,
- La vitesse d'absorption dans chaque feuille de cellulose en utilisant la méthode de la membrane multiple

En analysant leurs résultats, ils ont obtenu la relation suivante :

$$D_f = D_0 C^{0.5} \quad (3.24)$$

où  $C$  est la concentration en colorant dans la cellulose.

Narebska et Ostrowska [OST.80] ont montré que le coefficient de diffusion apparente du colorant Ecarlate P3GL dépendait de façon exponentielle de sa concentration dans la fibre de polyester :

$$D_f(C) = D_0 \exp(\delta C) \quad \text{où} \quad C=f(r,t) \quad (3.25)$$

Kojima et Ijima [KOJ.75] ont calculé la valeur des coefficients de diffusion grâce à la méthode de Matano [CGE.81] et ont ainsi montré que la concentration en colorant dispersé dans le PET avait une influence sur la valeur des coefficients de diffusion.

*Equation de Cegarra-Puente modifiée* [JOH.89, CGE.81 et SHI.88]

Bien que l'équation de Cegarra-Puente ait été obtenue à partir de bains ayant une concentration constante (bain infini), elle peut également être utilisée dans le cas de teinture par épuisement si l'on introduit certaines modifications permettant de prendre en compte l'épuisement du bain.

L'une de ces modifications a été réalisée dans la thèse de Valdeperas qui a donc supposé que la vitesse diminuait au cours du temps. Il a ainsi émis l'hypothèse que la vitesse de teinture était directement proportionnelle à une puissance du temps.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[ 1 - \exp\left[-(kt)^a\right] \right]^{1/2} \quad (3.26)$$

La valeur de l'exposant  $a$  dépend de l'épuisement et diminue lorsque l'épuisement augmente. La versatilité de cette équation est très grande ; elle peut s'appliquer à de nombreux systèmes qui ne suivent pas la loi de Fick.

Militky [MIL.79] a établi une relation simple permettant de calculer le coefficient de diffusion apparente de l'équation de Hill à partir de la constante de vitesse  $k$  de l'équation de Cegarra-Puente et à partir de la valeur du rayon  $r$  de la fibre.

$$D_f = 0.204 k r^2 \quad (3.27)$$

Cette équation a été obtenue en faisant des approximations sur les équations de Hill et Cegarra-Puente sur tout l'intervalle  $0.1 < M_t/M_\infty < 0.95$ .

En utilisant cette équation,  $D_f$  peut être facilement déterminé pour des systèmes où les conditions de l'équation de Hill sont suivies, c'est-à-dire où  $D_f$  ne dépend pas de la concentration et où la teinture a lieu dans des conditions isothermes à partir d'un bain infini.

#### *b) Influence de la température sur le coefficient de diffusion apparente*

La température à laquelle la teinture a lieu doit être supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour que le mouvement des segments des chaînes de polymère soit possible. En dessous de la  $T_g$ , les segments des chaînes du polymère n'ont pratiquement aucun mouvement, ce qui augmente la résistance à la pénétration des molécules de colorant. En effet, on a montré que les vitesses de teinture étaient négligeables en dessous de  $T_g$  ; une fois que cette température est atteinte, il se produit une brusque augmentation de la vitesse de diffusion [PET.75].

Certains chercheurs parlent ainsi d'une température de transition de teinture et ils ont montré que les valeurs obtenues pour ces températures sont similaires aux températures de transition obtenues pour des changements de propriétés physiques.

Gulrajani et Saxena ont déterminé la température de transition de teinture ( $T_D$ ), ont étudié l'influence des produits auxiliaires de teinture (particulièrement celle des véhiculeurs) sur cette  $T_D$  et ont établi la relation entre la température de transition vitreuse  $T_g$  et  $T_D$ .

La diffusion des colorants est presque inexistante à la température correspondante à la  $T_g$  de la fibre. Cette diffusion commence réellement à la température  $T_D$  qui est supérieure à  $T_g$  et qui est définie de la manière suivante :

$$T_D = T_g + \Delta T_{Dye} \quad (3.28)$$

Leur étude a montré qu'en plus des effets de la structure de la fibre, le colorant jouait un rôle très important dans la détermination de la valeur de la température de transition. En revanche, les paramètres dont dépend  $\Delta T_{Dye}$  sont difficiles à quantifier en raison de la nature complexe de l'interaction polymère colorant [GUL.85 et GUL.79].

On est amené à distinguer le comportement de la matière pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) où on applique la loi d'*Arrhénius* du comportement de cette matière pour  $T > T_g$  où l'on utilise *la loi WLF* (William-Landel-Ferry) [PER.92].

L'influence des changements de température s'exprime généralement en terme d'énergie d'activation du processus et peut être traduite par l'équation d'Arrhénius :

$$D_T = D_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3.29)$$

où  $D_T$  est le coefficient de diffusion apparente observé à la température  $T$ ,  $D_0$  est une constante (indépendante de la température),  $R$  est la constante des gaz et  $E$  est l'énergie d'activation.

Le logarithme de  $D_T$  en fonction de  $1/T$  donne donc une courbe linéaire à condition que  $T$  soit inférieur à la température de transition vitreuse et  $E$  peut être calculé à partir de la pente de la droite.

La diffusion pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse est fondée sur le concept de volume libre et s'exprime par l'équation (3.30).

$$\log \frac{D_T}{D_{T_g}} = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (3.30)$$

Cette relation *WLF* reste limitée à un intervalle de température donné :  $T_g < T < T_g + 100$ .

**3.1.4. Etat de l'art – Modèle de diffusion Casetta – Koncar** [CAS.00, CAS.01a, CAS.01b, CAS.02a, CAS.02b, KON.00, KON.01]

Les résultats expérimentaux de teinture avec les différentes concentrations initiales et températures du bain correspondent aux modèles mathématiques comportementaux décrivant le coefficient de diffusion apparente:

$$\text{Bain infini} \quad D_{f \text{ bain infini}}(t, C_0, T) = a_i t^{b_i} \exp(-c_i t^{d_i}) \quad (3.31)$$

$$\text{Bain fini} \quad D_{f \text{ bain fini}}(t, C_0, T) = a_f t^{b_f} \exp(-c_f t^{d_f}) \quad (3.32)$$

où  $t$  est le temps (secondes)

$C_0$  est la concentration initiale en colorant (%)

$T$  est la température (°C)

$D_f$  est le coefficient de diffusion apparente ( $cm^2/s$ )

$P_i = [a_i, b_i, c_i, d_i]$  sont paramètres du bain infini ;  $P_i$  dépend de  $C_0$  et  $T$

$P_f = [a_f, b_f, c_f, d_f]$  sont paramètres du bain fini ;  $P_f$  dépend de  $C_0$  et  $T$

L'influence de la température du bain sur le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  intervient à travers le terme exponentiel négatif des équations (3.31) et (3.32) ; c'est-à-dire que la température influence  $D_f$  à travers le paramètre  $c$ .

Les termes faisant apparaître le temps  $t$  à la puissance  $b$  et  $d$  permettent une meilleure adaptation du modèle aux résultats expérimentaux en faisant varier l'échelle des temps. Ainsi, la concentration initiale, intervenant à travers les paramètres  $b$  et  $d$  dans les équations (3.31) et (3.32), est prise en compte.

Les équations (3.31) et (3.32) représentent les solutions de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dD_f(t, C_0, T)}{dt} = \left( \frac{b}{t} - c \times d \times t^{d-1} \right) \times D_f(t, C_0, T) \quad (3.33)$$

$$\text{ou, } t \times \frac{dD_f(t, C_0, T)}{dt} = \left( b - c \times d \times t^d \right) \times D_f(t, C_0, T) \quad (3.34)$$

Le résultat est donné par l'expression :

$$D_f(t, C_0, T) = C_n \times t^b \times \exp(-c \times t^d)$$

où  $C_n$  est la constante d'intégration avec  $C_n = a_i$  dans le cas du bain infini ou  $C_n = a_f$  dans le cas du bain fini.

De la même manière, on définit les coefficients  $b$ ,  $c$  et  $d$  qui prennent l'indice correspondant au type de bain qu'ils caractérisent.



Tableau 3.1 Equations de  $b_i$ ,  $d_i$ ,  $b_f$  et  $d_f$  en fonction de la concentration initiale

<i>Concentration <math>C_0</math></i>	<i>Paramètres en fonction de <math>C_0</math></i>	<i>Coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs obtenues par l'expérimentation</i>
$C_0 > 0.8045\%$ (bain infini)	$b_i = 0.0292 C_0^{-0,9266}$	0.992
$C_0 > 0.8045\%$ (bain infini)	$d_i = 0.4349 C_0^{-0,0678}$	0.970
$C_0 < 12.8045\%$ (bain fini)	$b_f = 2.4204 - 0.5461 C_0$	0.966
$C_0 < 12.8045\%$ (bain fini)	$d_f = 0.3381 - 0.0452 C_0$	0.964

Tableau 3.2 Equations de  $c_i$  et  $c_f$  en fonction de la concentration

<i>Concentration <math>C_0</math></i>	<i>Paramètres en fonction de <math>T</math></i>	<i>Coefficient de corrélation entre le modèle et les valeurs obtenues par l'expérimentation</i>
$C_0 > 0.8045\%$ (bain infini)	$c_i = -0.6524 + 0.0017 T$	0.988
$C_0 < 12.8045\%$ (bain fini)	$c_f = 4.4086 - 0.0097 T$	0.997

Le modèle de diffusion présenté est valable pour les fibres de polyester. Toutefois, il ne prend pas en compte le titre de ces fibres. Par ailleurs, il ne s'applique pas aux microfibrilles ni aux super microfibrilles de polyester dont les propriétés de teinture ont été étudiées au chapitre 2 de ce mémoire. Le but du chapitre 3 est donc d'adapter le modèle de diffusion Casetta - Koncar aux microfibrilles et d'élargir ainsi son domaine de validité.

### 3.2. Modélisation de la diffusion dans les microfibrilles de polyester

Dans un premier temps, il a été nécessaire de développer sous MATLAB / SIMULINK un module permettant le calcul automatique d'évolution du coefficient de diffusion apparente à partir des courbes expérimentales obtenues dans des conditions de teinture différentes. En fait, nous avons réalisé un grand nombre d'expériences de teinture en faisant varier la concentration initiale de colorant [0.5% - 16%], la température du bain [110°C - 130°C] et le

titre de la fibre [0.07 dtex - 1.46 dtex]. Le module de calcul a généré les courbes de coefficient de diffusion apparente en fonction de l'ensemble des paramètres précités et du temps.

La phase suivante de modélisation a consisté en l'adaptation du modèle Casetta - Koncar aux microfibrilles de polyester en passant par l'identification des paramètres pertinents par la méthode d'optimisation basée sur la théorie évolutionniste (Algorithmes Génétiques, AG).

### 3.2.1. Modèle inversé

Le but de cette partie est de trouver le coefficient de diffusion apparente à partir d'une dynamique de teinture  $M_t/M_\infty$  donnée et des paramètres propres à la matière (titre de fibre).

La teinture des fibres de polyester peut se faire en bain infini ou en bain fini. Donc, pour chacune de ces méthodes, on fixe un modèle d'inversion (dynamique de teinture/coefficient de diffusion apparente).



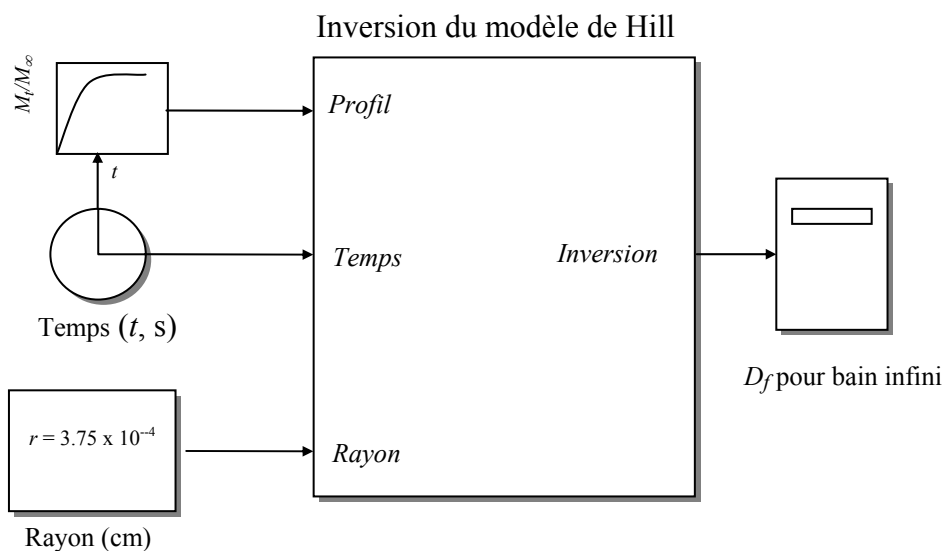
- où
- I : Cas de bain infini avec agitation suffisante.
  - II : Cas de bain fini avec agitation suffisante.
  - III : Cas de bain infini et stationnaire.

Figure 3.3 Modèle inversé

*Inversion du modèle de Hill*

Le bloc suivant (cf. *Figure 3.4*) représente la simulation de l'inversion du modèle de Hill, les entrées sont : le rayon de la fibre et la dynamique de la teinture. La sortie est le coefficient de diffusion apparente du bain infini. Les sous blocs sont présentés en annexe. (cf. *ANNEXE 2*)

Pour inverser le modèle de Hill, l'idée était de développer l'équation du modèle, (en développant la somme) et en utilisant la commande Solve du MATLAB afin de la résoudre pour chaque instant  $t$ . Il est important de noter que la simulation est faite avec la méthode de résolution Runge-Kutta avec un pas fixe.



*Figure 3.4. Inversion du modèle de Hill pour bain infini*

*Exemple*

Pour 0.56 dtex microfibre ( $r = 3.75 \times 10^{-4}$  cm), la dynamique sera celle d'un bain infini avec agitation. L'évolution du coefficient de diffusion apparente simulé est donnée sur la *Figure 3.5*.

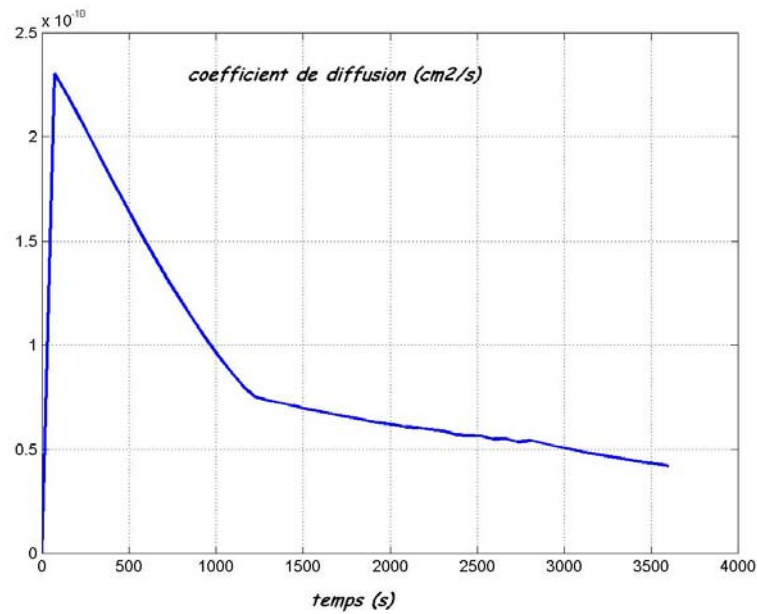


Figure 3.5. Coefficient de diffusion apparente bain infini (inversé)

#### *Inversion du modèle de Wilson*

Le bloc suivant (cf. *Figure 3.6*) représente la simulation de l'inversion du modèle de Wilson les entrées sont : le rayon de la fibre, la dynamique de la teinture et le paramètre  $\alpha$ . La sortie est le coefficient de diffusion apparente. Les sous blocs sont donnés en annexe. (cf. *ANNEXE 2*).

Comme dans le cas du modèle précédent l'inversion se fait grâce à la commande Solve de Matlab avec la même méthode de résolution.

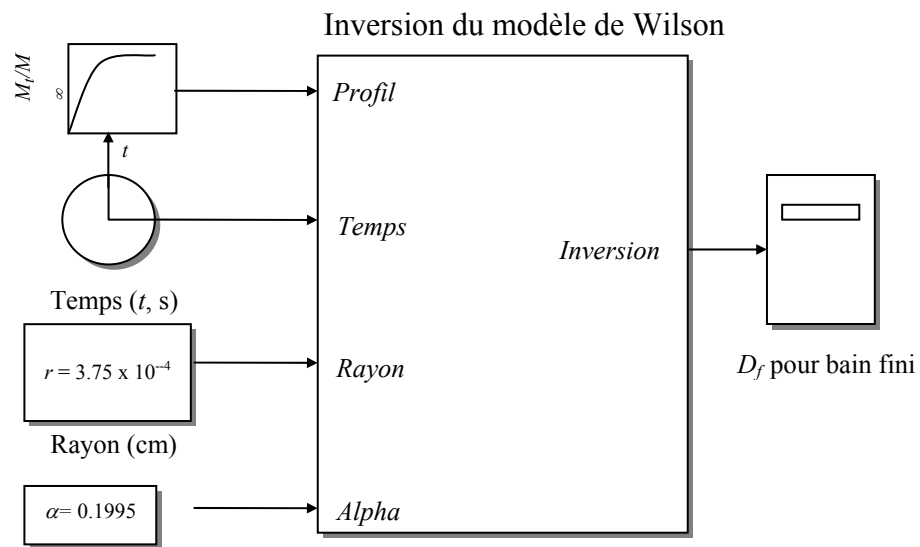


Figure 3.4. Inversion du modèle de Wilson pour bain fini sur la commande Solve de MATLAB

Exemple

Pour 0.56 dtex microfibre ( $r = 3.75 \times 10^{-4}$  cm) et  $\alpha = 0.1995$ , la dynamique sera celle d'un bain fini avec agitation suffisante.

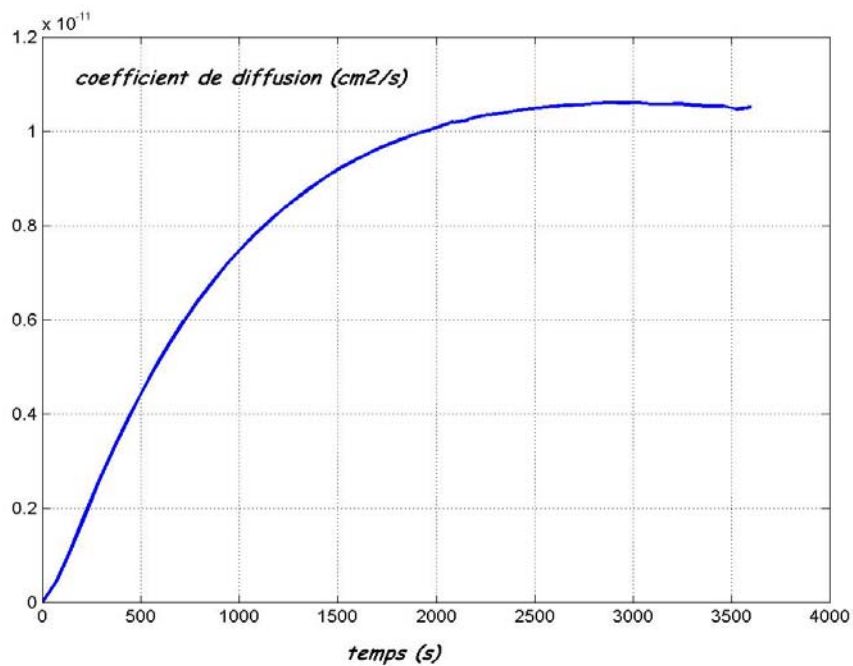


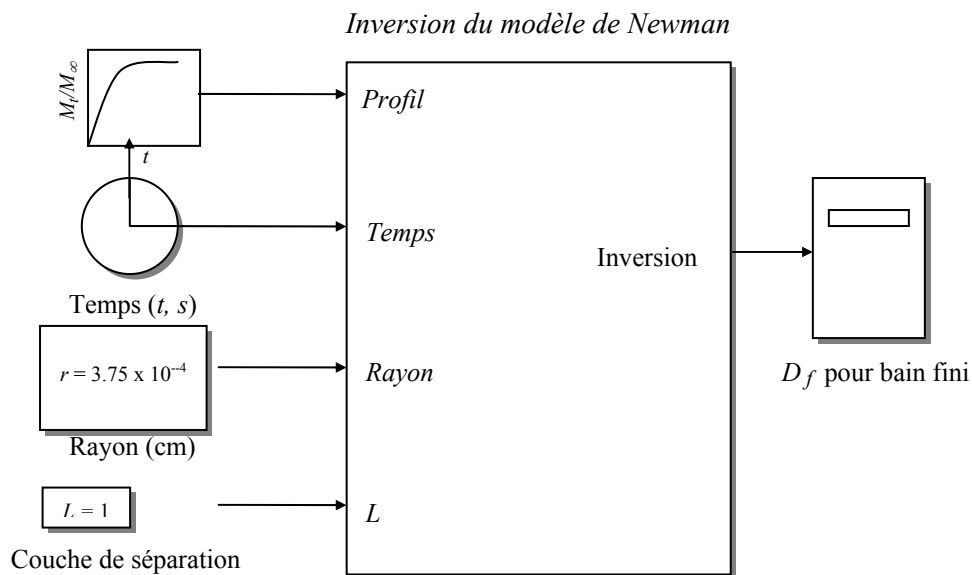
Figure 3.7. Coefficient de diffusion apparente fini (inverse)

*Inversion du modèle de Newman*

Pour trouver l'allure du coefficient de diffusion apparente en fonction du temps, il faut fixer trois paramètres essentiels, la dynamique de la teinture, le rayon de la fibre et  $L$ .

La vitesse de diffusion dans la fibre dépend de la valeur du paramètre  $L$  qui prend en compte les propriétés de teinture et d'adsorption tenant compte de la couche de séparation. Ce paramètre est défini par la relation (1.42).

Le module suivant (cf. *Figure 3.8*) représente la simulation de l'inversion du modèle de Newman. Les entrées sont : le rayon de la fibre, la dynamique de la teinture et le paramètre  $L$ . La sortie est le coefficient de diffusion apparente. Les sous blocs sont explicités en *ANNEXE 2*.



*Figure 3.8. Inversion du modèle de Newman pour bain fini*

**Remarque :** Si l'on change le paramètre  $L$ , il faut penser aussi à recalculer les racines  $\beta_n$  positives non nulles de l'équation de Bessel et les mettre dans le fichier *inversionnewman1.m* (cf. *ANNEXE 2*)

*Exemple*

Pour la microfibre de 0.56 dtex ( $r = 3.75 \times 10^{-4}$  cm) et le coefficient  $L=1$ .

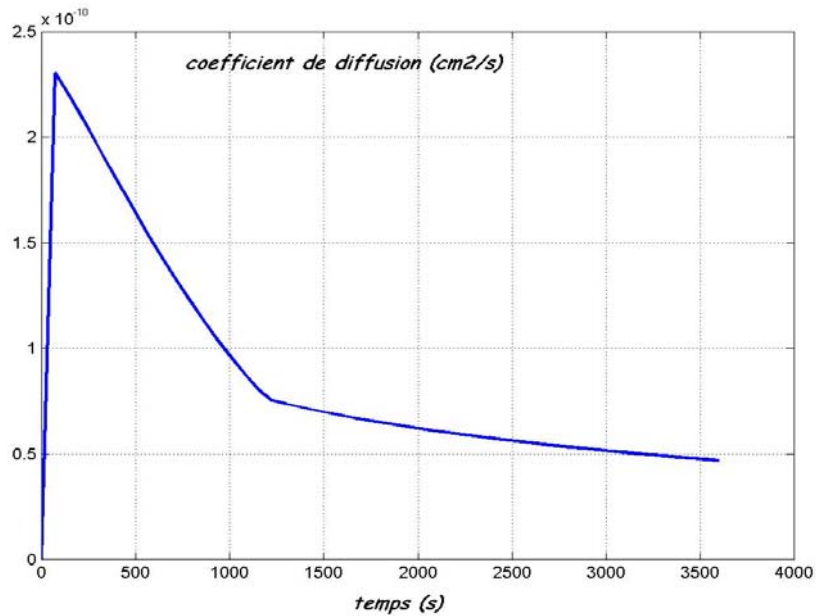


Figure 3.9. Coefficient de diffusion apparente infini(inversé)

### 3.2.2. Résultats expérimentaux - dynamique de teinture & coefficient de diffusion apparente

Nous avons effectué des teintures expérimentales dont les conditions liées à la concentration initiale, la température du bain et le titre de la fibre sont données au tableau ci-dessous.

Tableau 3.3. Les conditions de la matière et de la teinture

<b>Titre (dtex)</b>	<b>Rayon (<math>\times 10^{-4}</math> cm)</b>	<b>Quantité de la Fibre (g)</b>	<b>Rapport de bain (kg/L)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Concentration de Initiale (<math>C_0</math>, %)</b>
0.07	1.25	14	50	110 120 130	1, 2, 3, 4, 8,16
0.22	2.54	14	50	110 120 130	1, 2, 3, 4, 8,16
0.56	3.75	14	50	110 120 130	1, 2, 3, 4, 8,16
1.46	4.90	14	50	110 120 130	1, 2, 3, 4, 8,16

Au total, nous avons réalisé 72 expériences de teinture avec prélèvement d'un échantillon de bain de 1 mL en temps réel selon la période d'échantillonnage  $T_{e1} = 1$  min pendant les 15 premières minutes,  $T_{e2} = 3$  min pendant les 12 min suivantes,  $T_{e3} = 3.5$  pendant 7 min et  $T_{e4} = 9$  jusqu'à l'épuisement total du bain. Ces périodes d'échantillonnage ont été choisies de manière à respecter la dynamique du processus. L'analyse de tous les échantillons au spectrophotomètre a été effectuée afin d'obtenir la dynamique de teinture  $M_t/M_\infty$ . Les modules d'inversion ont été utilisés ensuite pour calculer les coefficients de diffusion correspondants.

Les résultats obtenus regroupant sur la partie gauche de la feuille les dynamiques des teintures et sur la partie droite les coefficients de diffusion obtenus par les modules présentés dans la section précédente sont exposés sur les *Figures 3.10 - 3.33*, pour les concentrations initiales 1%, 2%, 3%, 4%, 8% et 16%, les températures du bain 110°C, 120°C et 130°C et pour toutes les fibres disponibles mises à l'essai (0.07 dtex, 0.22 dtex, 0.56 dtex et 1.46 dtex). Il est important de noter que les coefficients de diffusion ont été calculés uniquement durant la phase du bain infini.



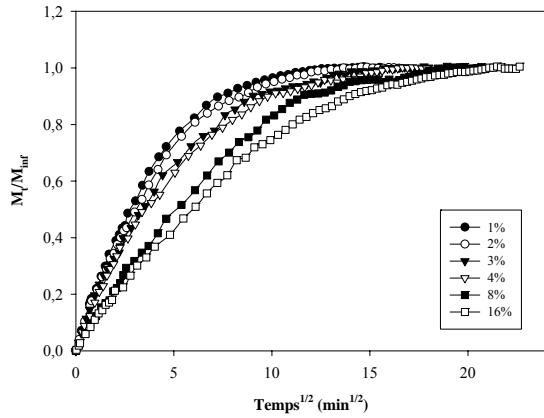


Figure 3.10. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 110°C et pour 1.46 dtex

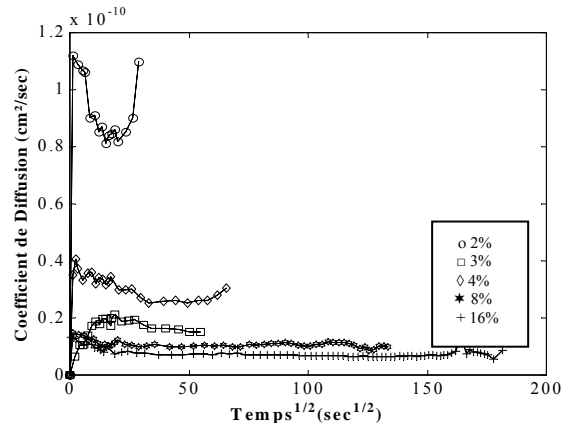


Figure 3.11. Evolution de  $D_f$  à 110°C et pour 1.46 dtex

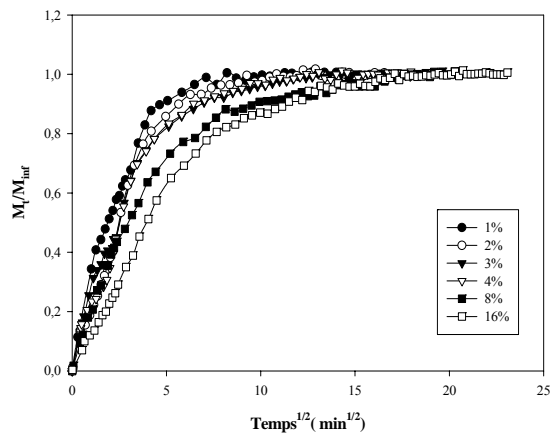


Figure 3.12. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 110°C et pour 0.56 dtex

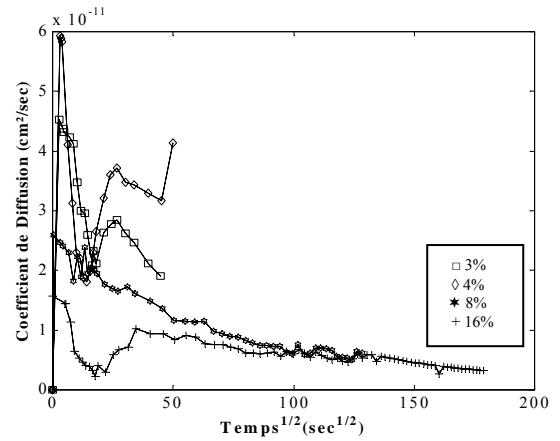


Figure 3.13. Evolution de  $D_f$  à 110°C et pour 0.56 dtex

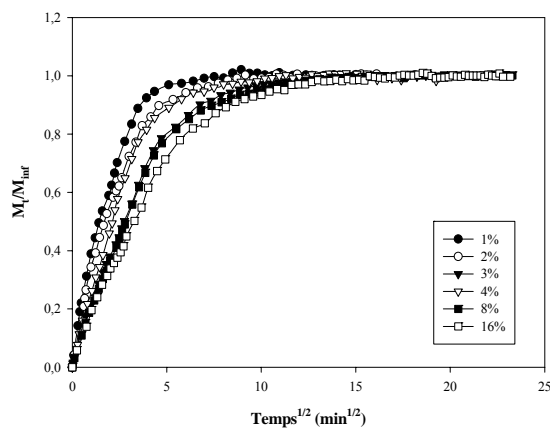


Figure 3.14. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 110°C et pour 0.22 dtex

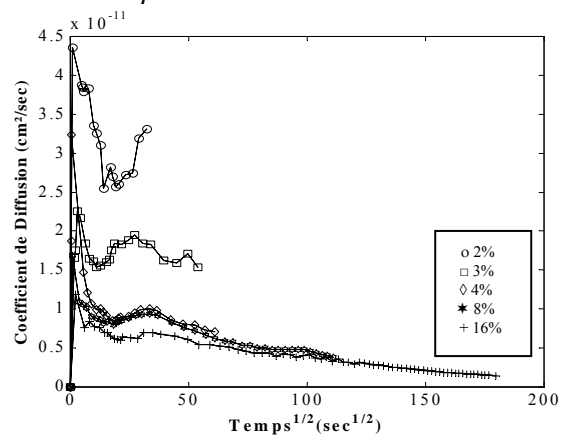


Figure 3.15. Evolution de  $D_f$  à 110°C et pour 0.22 dtex

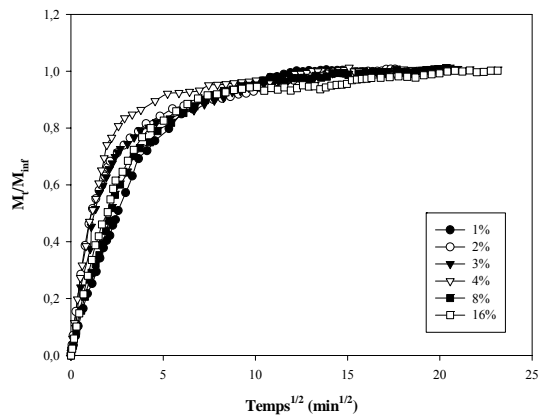


Figure. 3.16. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 110°C et pour 0.07 dtex

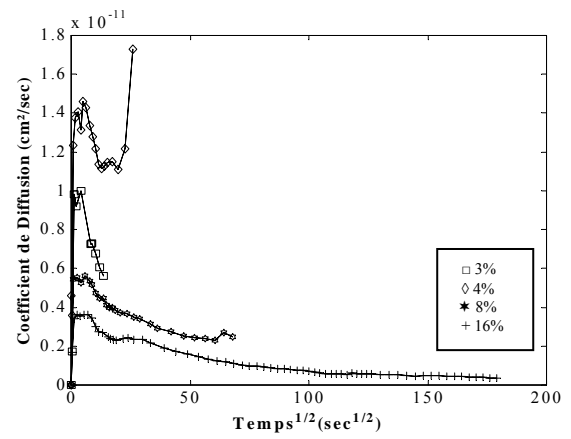


Figure. 3.17. Evolution de  $D_f$  à 110°C et pour 0.07dtex

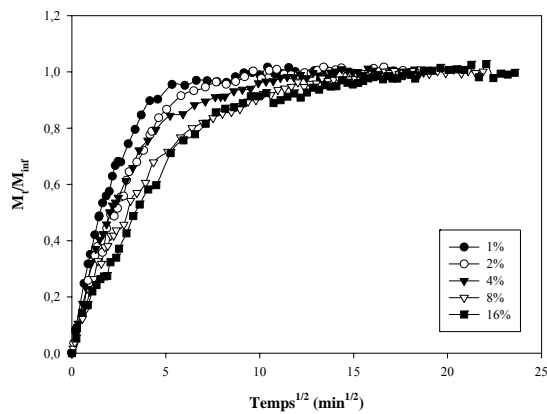


Figure 3.18. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 120°C et pour 1.46 dtex

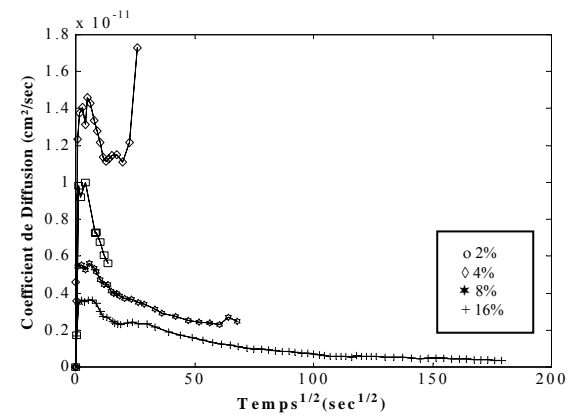


Figure 3.19. Evolution de  $D_f$  à 120°C et pour 1.46 dtex

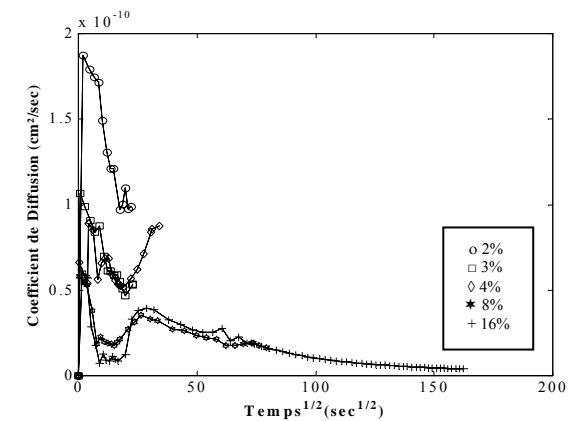
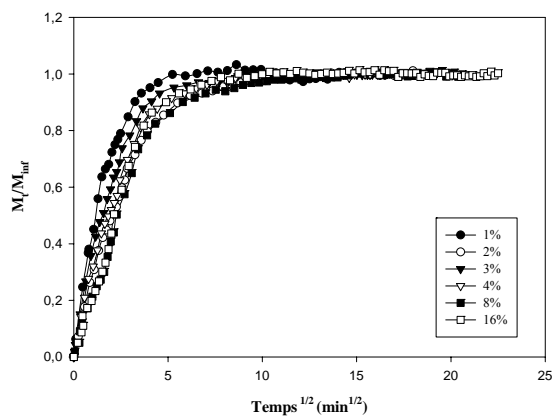


Figure 3.20. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 120°C et pour 0.56 dtex

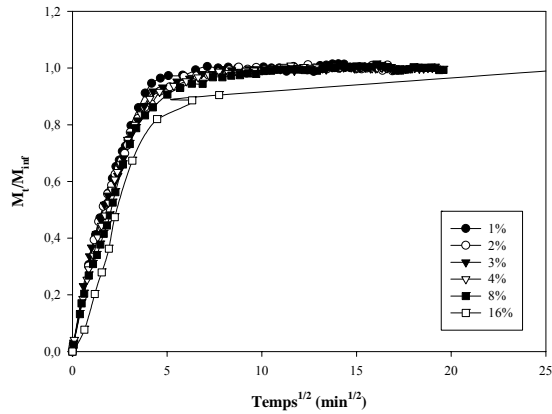


Figure 3.21. Evolution de  $D_f$  à 120°C et pour 0.56 dtex

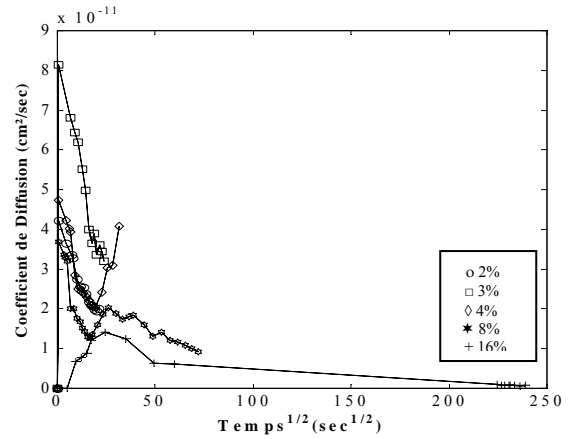


Figure 3.22. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 120°C et pour 0.22 dtex

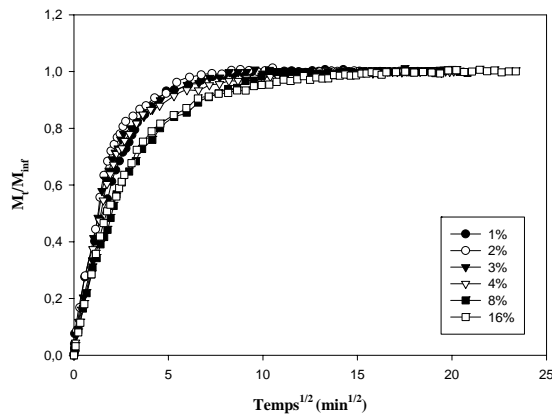


Figure 3.23. Evolution de  $D_f$  à 120°C et pour 0.22 dtex

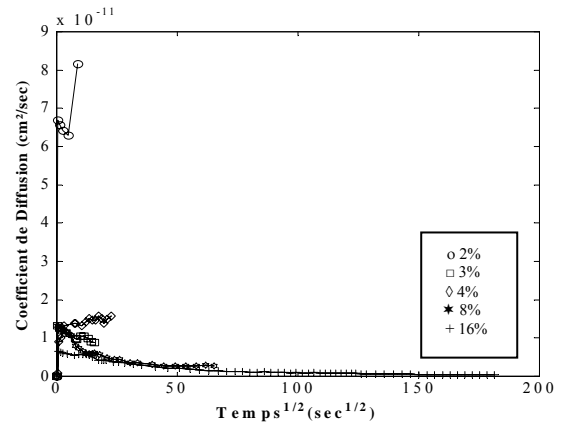


Figure 3.24. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 120°C et pour 0.07 dtex

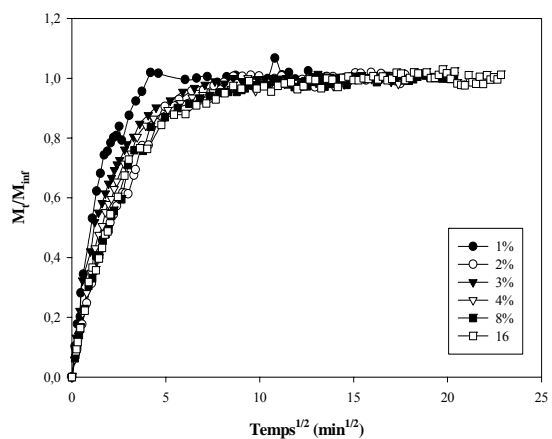


Figure 3.25. Evolution de  $D_f$  à 120°C et pour 0.07 dtex

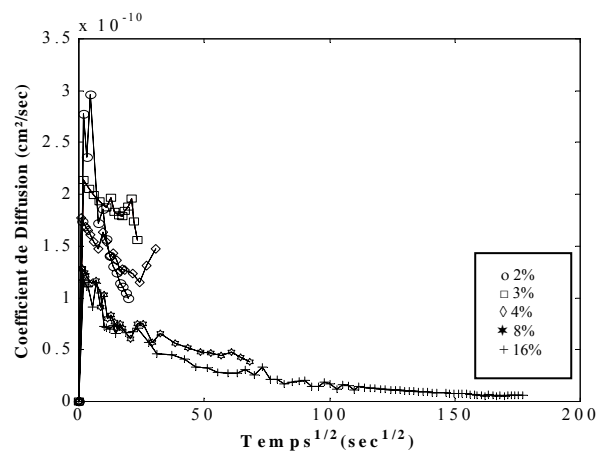


Figure 3.26. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 130°C et pour 1.46 dtex

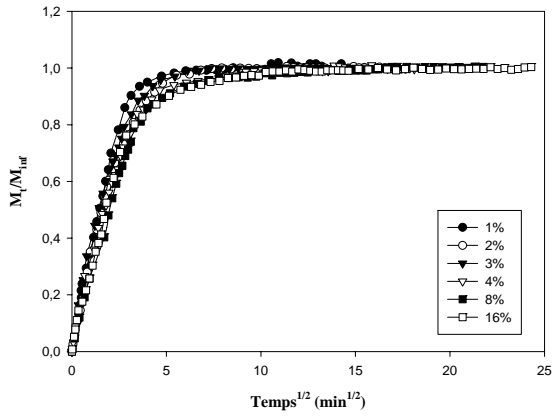


Figure 3.27. Evolution de  $D_f$  à 130°C et pour 1.46 dtex

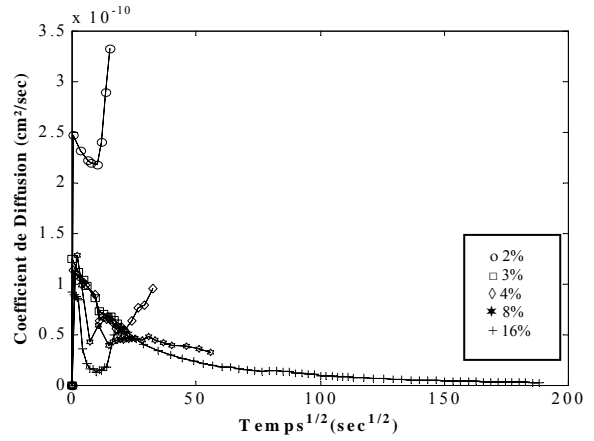


Figure 3.28. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 130°C et pour 0.56 dtex

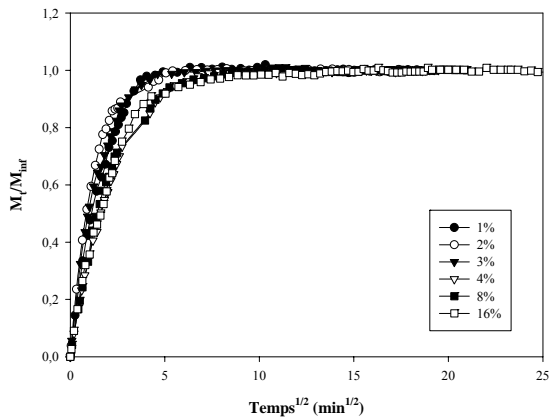


Figure 3.29. Evolution de  $D_f$  à 130°C et pour 0.56 dtex

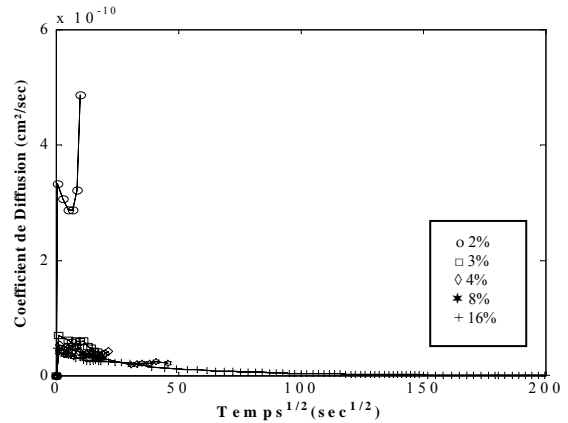


Figure 3.30. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 130°C et pour 0.22 dtex

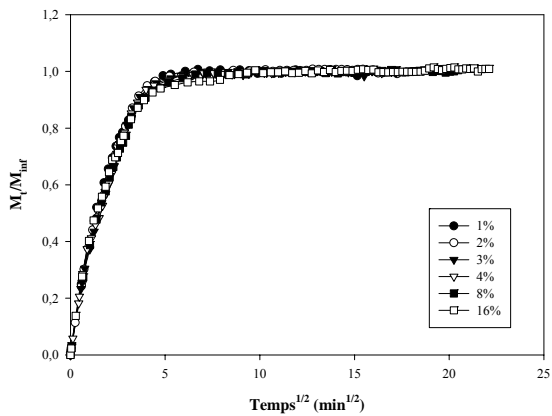


Figure 3.31. Evolution de  $D_f$  à 130°C et pour 0.22 dtex

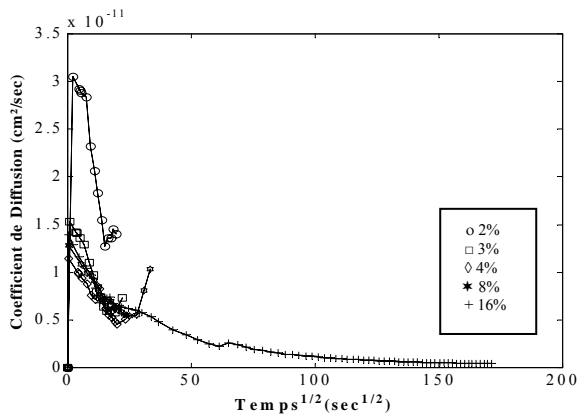


Figure 3.32. Evolution de  $M_t/M_\infty$  à 130°C et pour 0.07 dtex

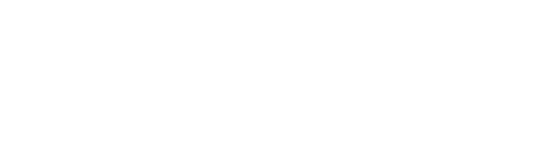


Figure 3.33 Evolution de  $D_f$  à 130°C et pour 0.07 dtex



### 3.2.3. Identification du coefficient de diffusion apparente

En se basant sur le modèle du coefficient de diffusion apparente développé précédemment (3.31), nous avons identifié les paramètres  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  et  $d_i$  (bain infini) en utilisant la méthode d'optimisation des algorithmes génétiques. Nous nous sommes bornés uniquement à l'identification et à la modélisation du coefficient de diffusion apparente durant le bain infini de par son importance lors des teintures.

Le processus d'optimisation comprend 3 étapes : l'analyse, la synthèse et l'évaluation. Tout d'abord, il convient d'analyser le problème et d'opérer un certain nombre de choix préalables dont :

- Les variables du problème : quels sont les paramètres intéressants à faire varier ?
- L'espace de recherche : dans quelles limites faire varier ces paramètres ?
- Les fonctions objectifs : quels sont les objectifs à atteindre ?
- La méthode d'optimisation : quelle méthode choisir ?

Il faut choisir une méthode adaptée au problème. Les méthodes d'optimisation peuvent être classées de différentes manières, par exemple les méthodes déterministes et les méthodes non déterministes.

Les méthodes déterministes sont généralement efficaces quand l'évaluation de la fonction est très rapide, ou quand la forme de la fonction est connue a priori.

Les cas plus complexes (temps de calcul important, nombreux optima locaux, fonctions non dérivables, fonctions fractales, fonctions bruitées...) seront souvent traités plus efficacement par les méthodes non déterministes.

Ces méthodes font appel à des tirages de nombres aléatoires. Elles permettent d'explorer l'espace de recherche plus finement. Parmi les méthodes existantes, on peut citer :

- Les méthodes Monte-Carlo : la fonction est évaluée en un grand nombre de points choisis de manière aléatoire.
  
- Les méthodes hybrides : on peut par exemple utiliser une méthode classique mais en partant d'un grand nombre de points choisis aléatoirement. On peut ainsi espérer déterminer au fur et à mesure tous les optima locaux de la fonction.
  
- Le recuit simulé : on effectue des déplacements aléatoires à partir d'un point initial. Si un déplacement mène à une plus grande valeur de la fonction, il est accepté. Sinon, il est accepté avec une probabilité :  $p = \exp\left(-\frac{|\Delta f|}{kT}\right)$ , où  $\Delta f$  est la variation de la fonction,  $T$  est assimilé à une température qui décroît au cours du temps et  $k$  est une constante. Cette méthode est fondée sur une analogie avec les processus de recuit utilisés en métallurgie et qui visent à atteindre une configuration d'énergie minimale.
  
- Les algorithmes génétiques : le principe est de simuler l'évolution d'une population d'individus divers auxquels on applique différents opérateurs génétiques et que l'on soumet à chaque génération à une sélection. Ces algorithmes sont de plus en plus utilisés dans l'industrie.

C'est cette méthode d'optimisation que nous avons choisie dans la mesure où les algorithmes génétiques sont particulièrement adaptés aux problèmes d'optimisation comportant de nombreux paramètres.

---

Les algorithmes génétiques ont été utilisés dans le but de minimiser la différence entre les courbes réelles et le modèle du coefficient de diffusion apparente pour les raisons suivantes :

- Les algorithmes génétiques utilisent un codage des paramètres, et non les paramètres eux-mêmes. Cette technique permet de s'affranchir en grande partie des contraintes des autres méthodes (continuité, dérivabilité,...).
  
- Dans beaucoup de méthodes d'optimisation, on se déplace de manière incrémentale d'un point à un autre dans l'espace de recherche en utilisant une règle de transition pour trouver le nouveau point. Cette technique fonctionnant point par point peut être dangereuse parce qu'elle a une forte tendance à détecter des maxima locaux. Les algorithmes génétiques explorent, quant à eux, simultanément plusieurs zones susceptibles de contenir des extrema. Ainsi, la probabilité de détecter un maximum local est réduite par rapport à d'autres méthodes à exploration incrémentale.
  
- Souvent les méthodes d'optimisation nécessitent beaucoup d'informations auxiliaires pour bien fonctionner. Par exemple, les méthodes de gradient ont besoin des dérivées (calculées analytiquement ou numériquement) afin de pouvoir escalader le pic local. D'autres procédures d'exploration locales telles que la technique d'optimisation combinatoire nécessite l'accès à la plupart, sinon l'ensemble, des paramètres tabulaires. En revanche, les algorithmes génétiques n'ont nullement besoin de cette information auxiliaire : les AG sont aveugles. Cette caractéristique fait des AG une méthode d'optimisation plus générale que beaucoup de procédures d'exploration. Pour effectuer une recherche performante, les AG n'ont besoin que des valeurs de la fonction à

optimiser associées à chaque chaîne. Ils existent également des AG guidés par la connaissance, qui utilisent l'information autre que la valeur de la fonction à optimiser.

- Contrairement à beaucoup de méthodes, les AG utilisent des règles de transition probabiliste. Ceci ne signifie pas que la méthode de recherche est aléatoire. Le choix aléatoire est utilisé comme outils pour le guidage de l'exploration, avec une amélioration probable.

En réalité, ces quatre spécificités des AG par rapport aux autres méthodes (utilisation d'un codage, travail sur une population, indifférence à l'information auxiliaire et opérateurs aléatoires) contribuent à leur robustesse par rapport aux méthodes plus classiques.

S'agissant du temps de calcul, celui-ci dépend fortement des paramètres initiaux (taille et structure de la population initiale, nombre de génération, critère d'arrêt,...).

Nous avons choisi d'utiliser la représentation des chromosomes avec des nombres réels en raison de sa plus grande facilité de compréhension ainsi que sa plus grande efficacité, rapidité et précision pour la recherche de la meilleure solution.

La fonction de sélection choisie fait appel aux méthodes de classement et plus précisément le classement géométrique normalisé et les valeurs utilisées sont les suivantes :

$q = 0.1$       probabilité de sélection du meilleur individu,

$P = 2000$       taille de la population,

La probabilité de sélection de l'individu  $i$  est donc :

$$P[\text{Sélection du } i^{\text{ème}} \text{ individu}] = \frac{0.1}{1 - (1 - 0.1)^{500}} (0.92)^{r_i - 1} \quad (3.35)$$



où  $ri$  = classement de l'individu.

Les opérateurs génétiques font appel à tous les types de croisement et de mutation que l'on peut rencontrer quand on utilise une représentation réelle.

En ce qui concerne les mutations uniformes, non uniformes et bornées, chaque procédure de mutation est répétée 4 fois alors que dans le cas de la mutation non uniforme multiple, l'opération est répétée 6 fois.

Enfin, le nombre maximum de générations  $G_{\max}$  est de 2000 et le paramètre de forme  $b$  est de 3.

Pour les 3 types de croisement utilisés, c'est-à-dire croisement simple, arithmétique et heuristique, l'opération de croisement est répétée 2 fois. Quant au croisement heuristique, si le calcul du nouvel individu échoue 3 fois, la procédure s'arrête donc  $t = 3$ .

Ces paramètres ont été choisis dans le but d'obtenir une convergence rapide de l'optimisation ainsi qu'une précision optimale.

Le *Tableau 3.4* regroupe tous les paramètres définissant les opérateurs génétiques.

Tableau 3.4 Paramètres utilisés pour l'optimisation

<i>Nom de l'opérateur</i>	<i>Paramètres</i>
Mutation uniforme	4
Mutation non uniforme	$[4 G_{\max} 3] = [4 2000 3]$
Mutation non uniforme multiple	$[6 G_{\max} 3] = [6 2000 3]$
Mutation bornée	4
Croisement simple	2
Croisement arithmétique	2
Croisement heuristique	$[2 3]$

La population initiale a été générée de façon aléatoire. Elle contient 2000 chromosomes  $P_i$ .

Chaque chromosome est défini de la manière suivante :

$$P_i = \begin{bmatrix} a_i \\ b_i \\ c_i \\ d_i \end{bmatrix} \quad \text{dans le cas du bain infini}$$

Le critère d'arrêt correspond au choix d'un nombre maximal de générations équivalent à 2000. En général lors de nos optimisations, l'ensemble des solutions convergeait vers la même valeur au bout des 2000 générations.

La résolution choisie est de  $10^{-14}$ , c'est-à-dire que deux chromosomes sont considérés comme différents si l'écart entre l'un des 4 paramètres de ces deux individus est supérieur à  $10^{-14}$ . A ce titre, il faut noter que la précision maximale de MALAB est :  $\varepsilon = 2.220446 * 10^{-16}$ .

La relation (3.36) définit la fonction d'évaluation et va donc permettre de déterminer l'indice de qualité de chaque série de solutions générée par la recherche.

*Cas du bain infini*

$$eval(C_0) = \frac{1}{\sum_{t=0}^{\lfloor Mt/M_0 \rfloor_{trans}} abs(D_{\text{bain infini}} - \tilde{D})} \quad (3.36)$$

Où,  $D_{\text{bain infini}}$  est le coefficient de diffusion apparente calculé à partir des données expérimentales dans le cas du bain infini.  $\tilde{D}$  est le coefficient de diffusion apparente modélisé par le modèle du bain infini intégrant les paramètres  $P_i$ .

Avec cette fonction d'évaluation, on cherche à minimiser la distance entre le coefficient de diffusion apparente modélisé  $\tilde{D}$  et le coefficient de diffusion apparente  $D_f$  calculé à partir des données expérimentales.

Finalement les résultats de l'identification sont donnés dans la section suivante.

### 3.2.4. Identification – résultats

Dans un premier temps, nous présentons les trois tableaux contenant les paramètres  $P_i$  pour toutes les fibres étudiées, les températures de bain 110°C, 120°C et 130°C et les concentrations initiales de colorant 3%, 4%, 8% et 16% (afin d'avoir une durée significative du bain infini).

Après avoir effectué les identifications de tous les paramètres ( $P_i$ ), nous avons remarqué que  $b_i$ ,  $c_i$  et  $d_i$  évoluent de la même manière que dans la thèse de M. Casetta [CAS.00]. Ainsi, nous avons utilisé les lois existantes de l'évolution de  $b_i$ ,  $c_i$  et  $d_i$  afin d'identifier avec une précision maximale l'évolution du paramètre  $a_i$ .

Les tableaux suivants résument les évolutions de tous les paramètres.

Tableau 3.5 Paramètres du bain infini correspondant au chromosome  $P_i$  à  $Co=3\%$

Fibre (dtex)	Température (°C)											
	110				120				130			
	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
0.07	$9.81 \times 10^{-12}$	0.045	0.016	0.451	$1.22 \times 10^{-11}$	0.045	0.03	0.451	$1.14 \times 10^{-11}$	0.045	0.05	0.451
0.22	$3.25 \times 10^{-11}$	0.045	0.016	0.451	$4.24 \times 10^{-11}$	0.045	0.03	0.451	$7.08 \times 10^{-11}$	0.045	0.05	0.451
0.56	$4.56 \times 10^{-11}$	0.045	0.016	0.451	$1.08 \times 10^{-10}$	0.045	0.03	0.451	$1.26 \times 10^{-10}$	0.045	0.05	0.451
1.46	$1.12 \times 10^{-10}$	0.045	0.016	0.451	-	-	-	-	$3.00 \times 10^{-10}$	0.045	0.05	0.451

Tableau 3.6 Paramètres du bain infini correspondant au chromosome  $P_i$  à  $Co=4\%$ 

Fibre (dtex)	Température (°C)											
	110				120				130			
	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
0.07	$1.45 \times 10^{-11}$	0.036	0.016	0.442	$1.02 \times 10^{-11}$	0.036	0.03	0.442	$1.53 \times 10^{-11}$	0.036	0.05	0.442
0.22	$2.26 \times 10^{-11}$	0.036	0.016	0.442	$4.73 \times 10^{-11}$	0.036	0.03	0.442	$5.34 \times 10^{-11}$	0.036	0.05	0.442
0.56	$5.98 \times 10^{-11}$	0.036	0.016	0.442	$6.61 \times 10^{-11}$	0.036	0.03	0.442	$1.14 \times 10^{-10}$	0.036	0.05	0.442
1.46	$4.10 \times 10^{-11}$	0.036	0.016	0.442	$1.00 \times 10^{-10}$	0.036	0.03	0.442	$1.78 \times 10^{-10}$	0.036	0.05	0.442

Tableau 3.7 Paramètres du bain infini correspondant au chromosome  $P_i$  à  $Co=8\%$ 

Fibre (dtex)	Température (°C)											
	110				120				130			
	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
0.07	$5.60 \times 10^{-12}$	0.019	0.016	0.421	$1.31 \times 10^{-11}$	0.019	0.03	0.421	$1.28 \times 10^{-11}$	0.019	0.05	0.421
0.22	$1.68 \times 10^{-11}$	0.019	0.016	0.421	$3.68 \times 10^{-11}$	0.019	0.03	0.421	$4.12 \times 10^{-11}$	0.019	0.05	0.421
0.56	$2.67 \times 10^{-11}$	0.019	0.016	0.421	$5.79 \times 10^{-11}$	0.019	0.03	0.421	$1.07 \times 10^{-10}$	0.019	0.05	0.421
1.46	$1.49 \times 10^{-11}$	0.019	0.016	0.421	$9.44 \times 10^{-11}$	0.019	0.03	0.421	$1.28 \times 10^{-10}$	0.019	0.05	0.421

Tableau 3.8 Paramètres du bain infini correspondant au chromosome  $P_i$  à  $Co=16\%$ 

Fibre (dtex)	Température (°C)											
	110				120				130			
	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
0.07	$3.70 \times 10^{-12}$	0.010	0.016	0.402	$6.56 \times 10^{-12}$	0.010	0.03	0.402	$1.40 \times 10^{-11}$	0.010	0.05	0.402
0.22	$1.19 \times 10^{-11}$	0.010	0.016	0.402	$1.01 \times 10^{-11}$	0.010	0.03	0.402	$4.83 \times 10^{-11}$	0.010	0.05	0.402
0.56	$1.57 \times 10^{-11}$	0.010	0.016	0.402	$6.12 \times 10^{-11}$	0.010	0.03	0.402	$9.26 \times 10^{-11}$	0.010	0.05	0.402
1.46	$1.32 \times 10^{-11}$	0.010	0.016	0.402	$8.62 \times 10^{-11}$	0.010	0.03	0.402	$1.17 \times 10^{-10}$	0.010	0.05	0.402

En ce qui concerne le coefficient  $a_i$ , les Figures 3.34 - 3.36 résument son évolution en fonction des paramètres de teinture (température du bain  $T$ , concentration initiale de colorant  $C_0$  et titre de la fibre  $FC$ ). On peut constater que ce coefficient dépend essentiellement du titre de la fibre, de la température du bain dans de moindres proportions et peu de la concentration initiale de colorant  $C_0$ . Pour la température du bain  $T=110\text{ °C}$ , il est possible de remarquer une certaine dispersion des courbes de  $a_i$  en fonction du titre de la fibre générée par les concentrations initiales de colorant différentes. Néanmoins, la tendance de ces courbes étant similaire et étant donné que pour  $T=120\text{ °C}$  et  $T=130\text{ °C}$ ,  $a_i$  dépend très peu de la concentration  $C_0$ , nous avons décidé de ne pas la prendre en compte dans son modèle.

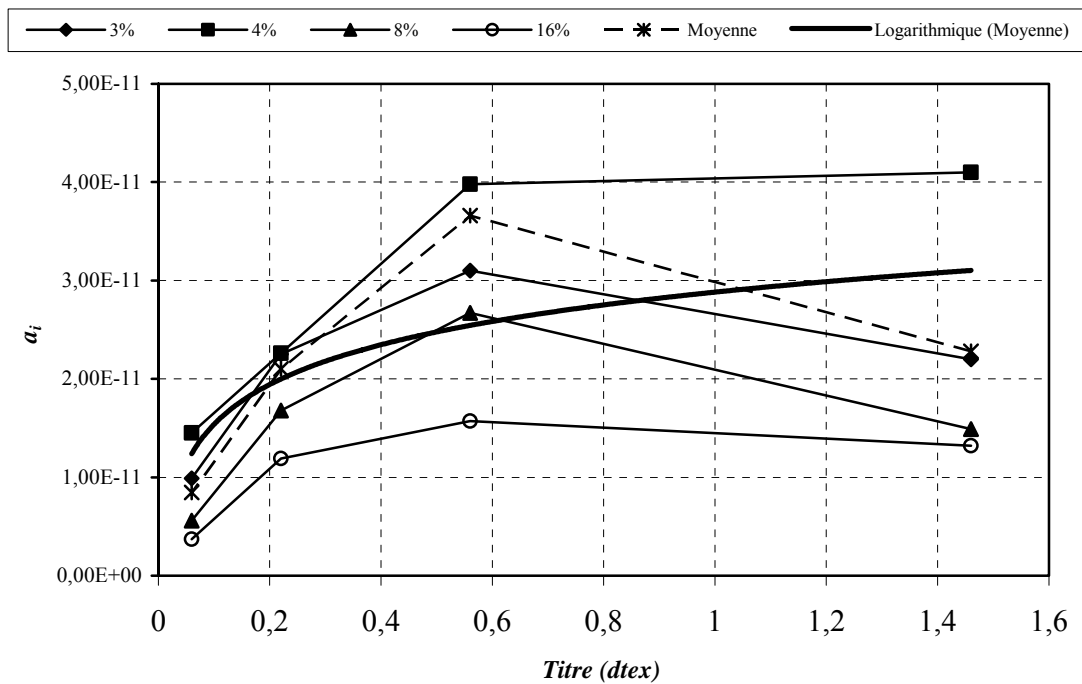


Figure 3.34. Evolution du coefficient  $a_i$  pour  $T=110\text{ °C}$

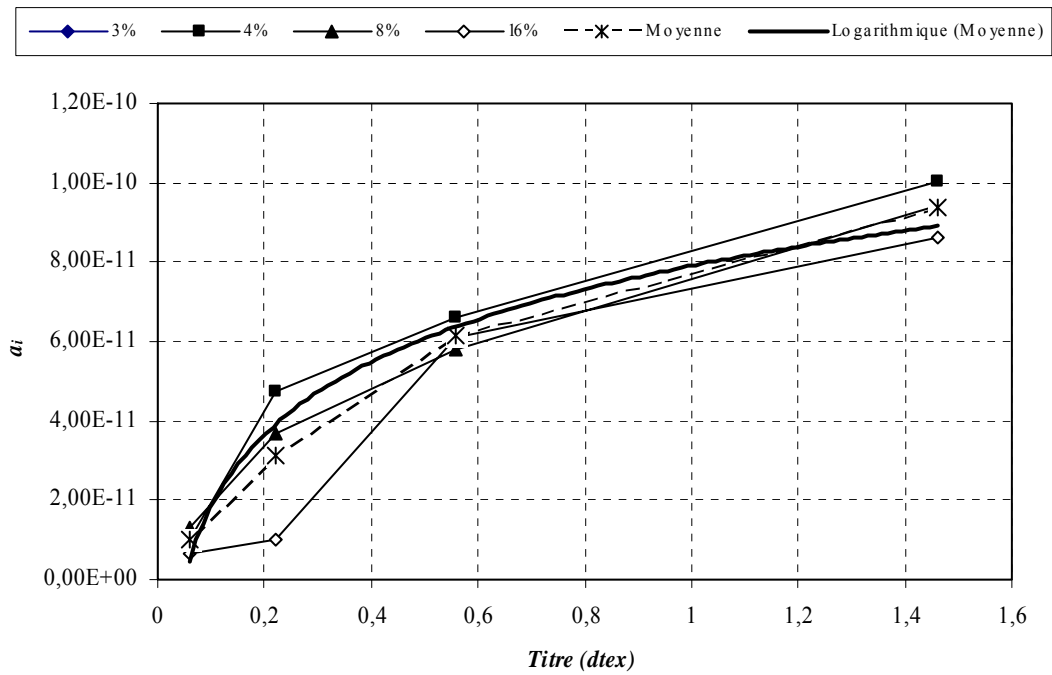


Figure 3.35. Evolution du coefficient  $a_i$  pour  $T=120\text{ °C}$

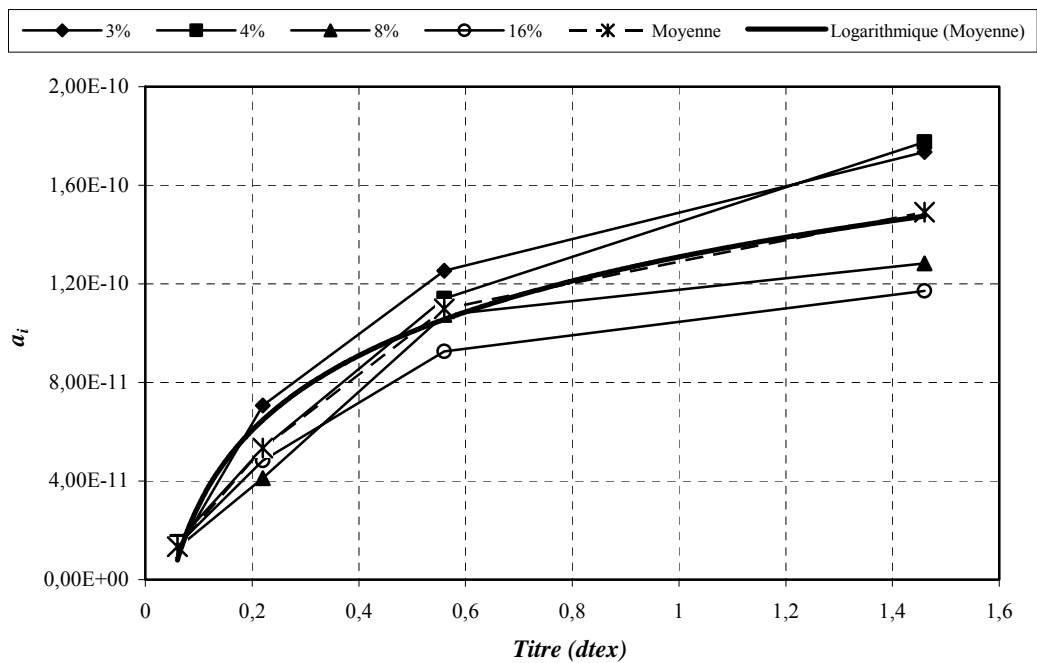


Figure 3.36. Evolution du coefficient  $a_i$  pour  $T=130\text{ °C}$

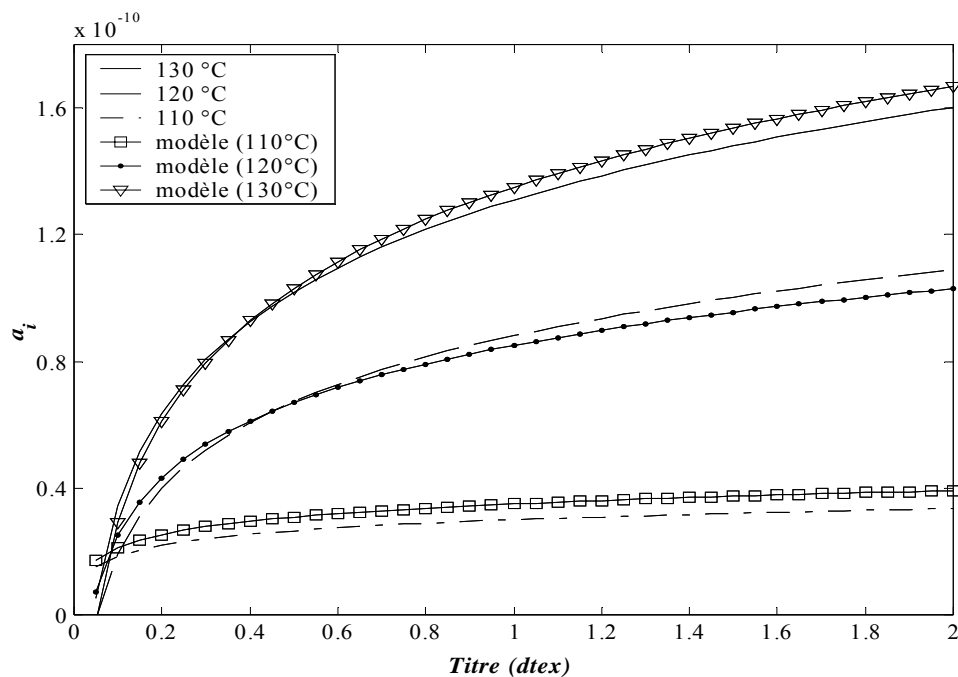
La dispersion des valeurs de  $a_i$  pour  $T=110$  °C peut s'expliquer par le fait que la diffusion est plus faible et moins homogène qu'à 120 °C et à 130 °C. Ceci implique une plus grande dispersion de la valeur maximale de la diffusion survenant au début du processus qui est étroitement liée à la valeur du coefficient  $a_i$ .

Finalement, les lois d'évolution des quatre coefficients du modèle de diffusion sont présentées dans le *Tableau 3.9*.

Tableau 3.9 Lois d'évolution des coefficients du modèle

Coefficient	Lois
$a_i$	$\alpha \ln(FC(dt_{ex})) + \beta$ où, $\alpha=2*10^{-12} T(^{\circ}K)-7.6*10^{-10}$ et $\beta= 5*10^{-12} T(^{\circ}K)-1.88*10^{-9}$
$b_i$	$0.0292 C_o^{-0.9266}$
$c_i$	$-0.6585+0.0018 T(^{\circ}K)$
$d_i$	$0.4349 C_o^{-0.0678}$

La *Figure 3.37* montre le modèle du coefficient  $a_i$  issu de la loi présentée au *Tableau 3.9* en comparaison avec les valeurs obtenues à partir des courbes moyennes des *Figures 3.34 - 3.36*.



Figures 3.37. Modèle de  $a_i$  en comparaison avec les courbes de tendance

### 3.3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de notre approche de la modélisation de la diffusion dans le cadre de processus de teinture. Les paramètres du modèle ont été identifiés par les méthodes d'optimisation basées sur la théorie évolutionniste. Les résultats obtenus démontrent la possibilité de cette modélisation et représentent le premier pas vers la modélisation du processus de teinture global permettant les simulations des expériences sur ordinateur et la réalisation de teintures virtuelles. Le modèle de diffusion développé est essentiellement un modèle de comportement, il est valable pour différentes fibres de polyester et notamment pour les microfibres et super-microfibres. D'autre part, il est indispensable de généraliser ce modèle avec différents types de colorants afin d'étendre son domaine de validité et de le rendre réellement utilisable par les industriels.



*SIMULATION NUMERIQUE  
DE LA TEINTURE*

## 4. Simulation numérique de la teinture

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de discuter les résultats des simulations numériques basées sur le modèle de diffusion et sur le modèle global de processus de teinture incluant le coefficient de diffusion apparente et la dynamique de teinture.

### 4.1. Simulation de la diffusion

Le modèle de diffusion ainsi que les coefficients identifiés dans le chapitre précédent ont été utilisés pour réaliser la simulation de la diffusion l'objectif étant de valider ce modèle. Le module SIMULINK du logiciel MATLAB avec son a permis la mise en place des simulations. La *Figure 4.1* montre le schéma bloc du simulateur incluant le module de diffusion conçu à partir de l'équation 3.31 et du *Tableau 3.9* (lois d'évolution des coefficients du modèle) dont les entrées sont : le rayon de la fibre lié au titre exprimé en dtex, la concentration initiale de colorant et finalement le profil de température appliqué au processus. L'évolution du coefficient de diffusion apparente en fonction du temps représente le résultat de la simulation.

Les blocs représentés sur la *Figure 4.1* sont détaillés en *ANNEXE 3*.

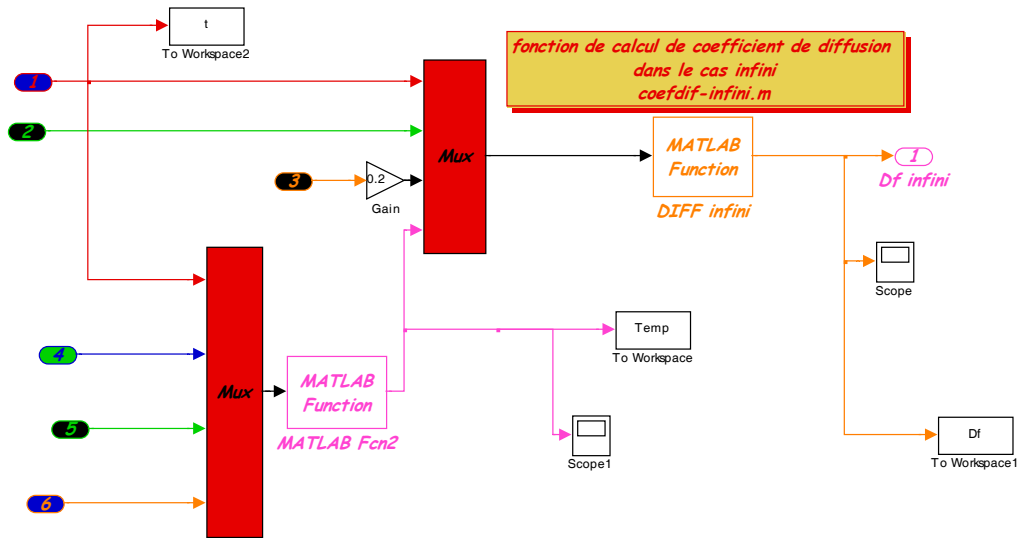


Figure 4.1. Schéma bloc du module de simulation

Les résultats de simulation avec différentes conditions de teinture et impliquant différentes fibres sont donnés sur les Figures ci-dessous. Sur ces figures nous pouvons observer le coefficient de diffusion apparente obtenu à partir des résultats expérimentaux de teinture comparé au coefficient de diffusion apparente issu du modèle. Ainsi, pour toutes les températures fixées (110°C, 120°C et 130°C), nous présentons deux simulations avec deux concentrations initiales différentes et deux fibres différentes. Ces simulations font partie de la phase préparatoire de la simulation du processus de teinture global (teinture virtuelle).

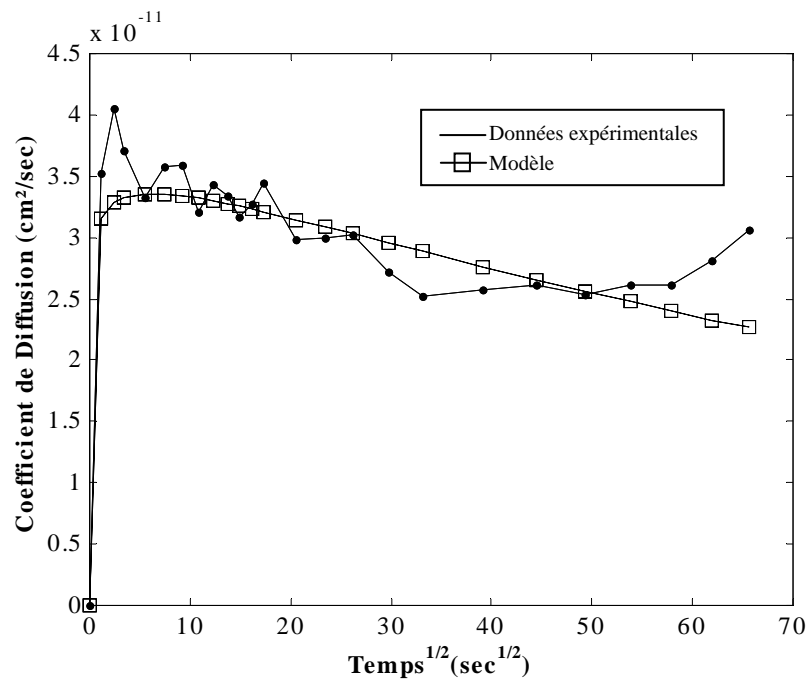


Figure 4.2. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=4\%$  et  $T=110^\circ\text{C}$  pour la fibre de 1.46 dtex

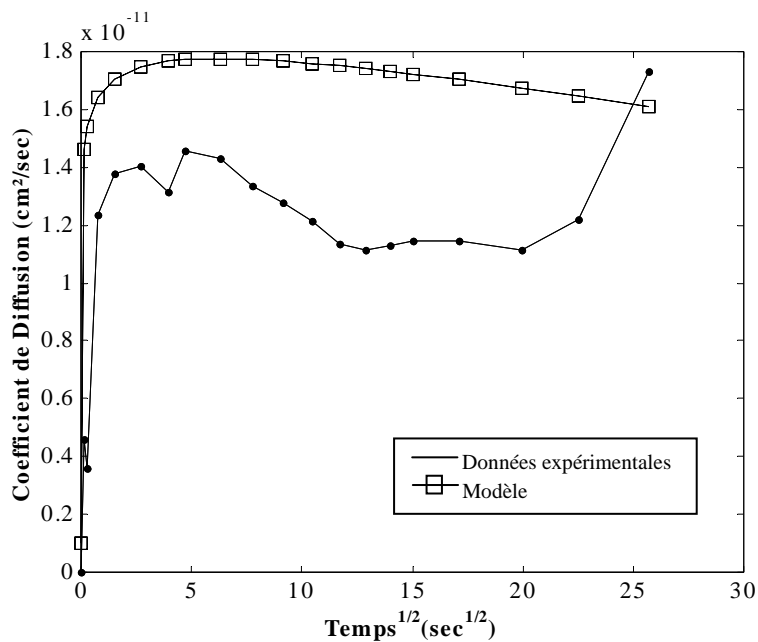


Figure 4.3. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=4\%$  et  $T=110^\circ\text{C}$  pour la fibre de 0.07 dtex

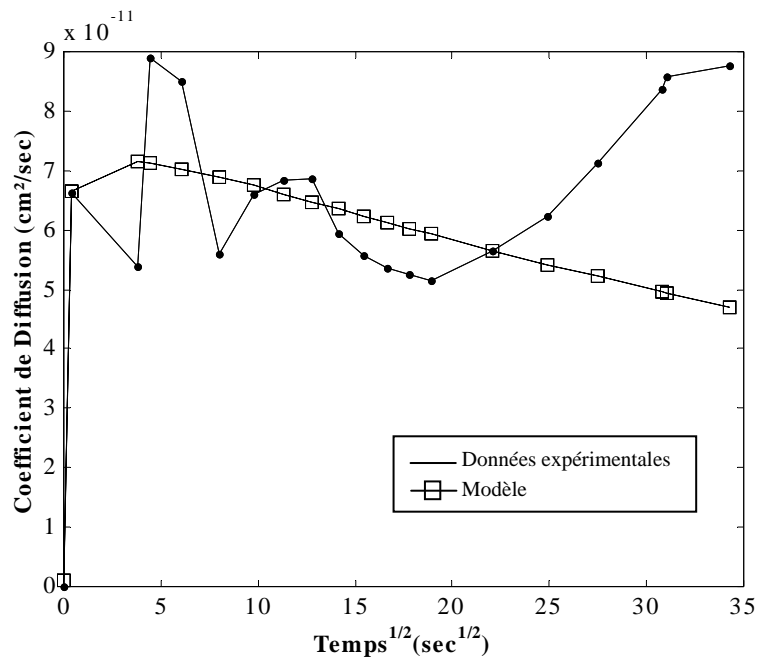


Figure 4.4. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=4\%$  et  $T=120^\circ\text{C}$  pour la fibre de 0.56 dtex

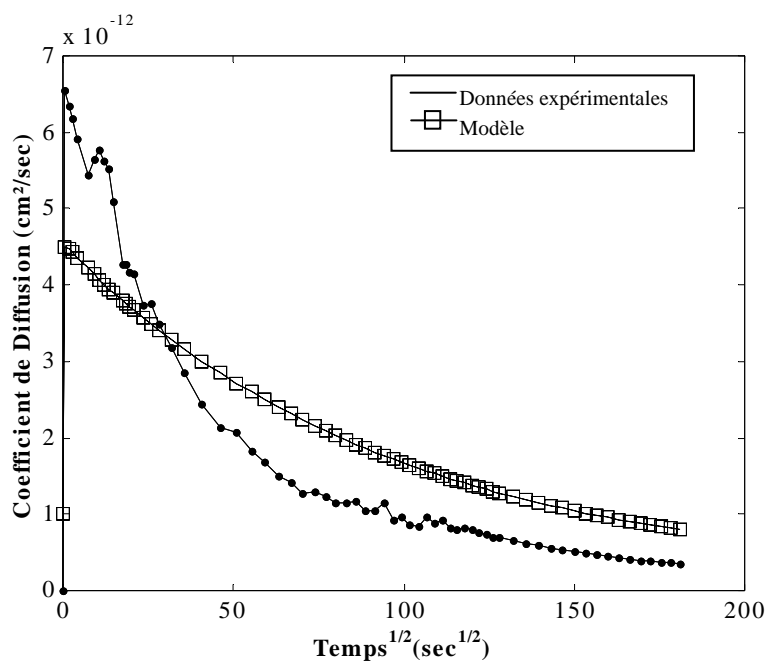


Figure 4.5. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=16\%$  et  $T=120^\circ\text{C}$  pour la fibre de 0.07 dtex

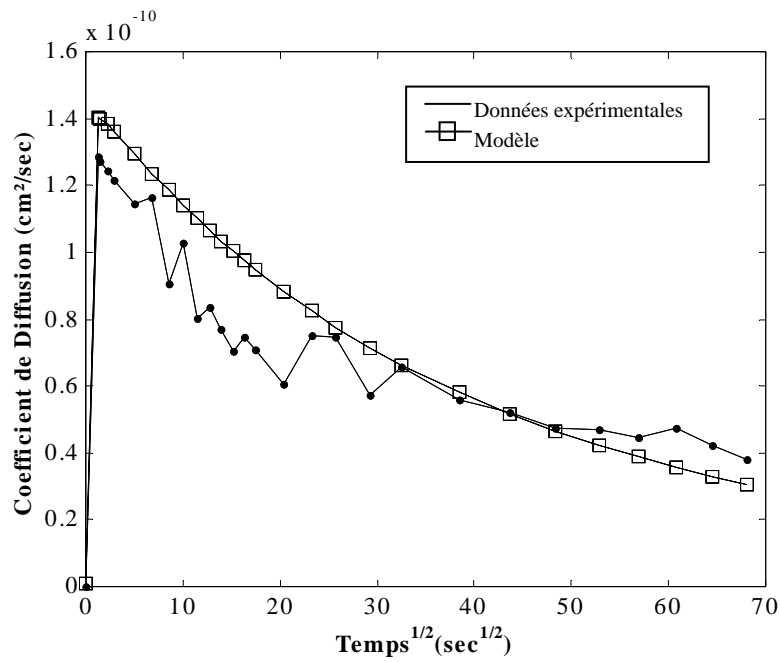


Figure 4.6. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=8\%$  et  $T=130^\circ\text{C}$  pour la fibre de 1.46 dtex

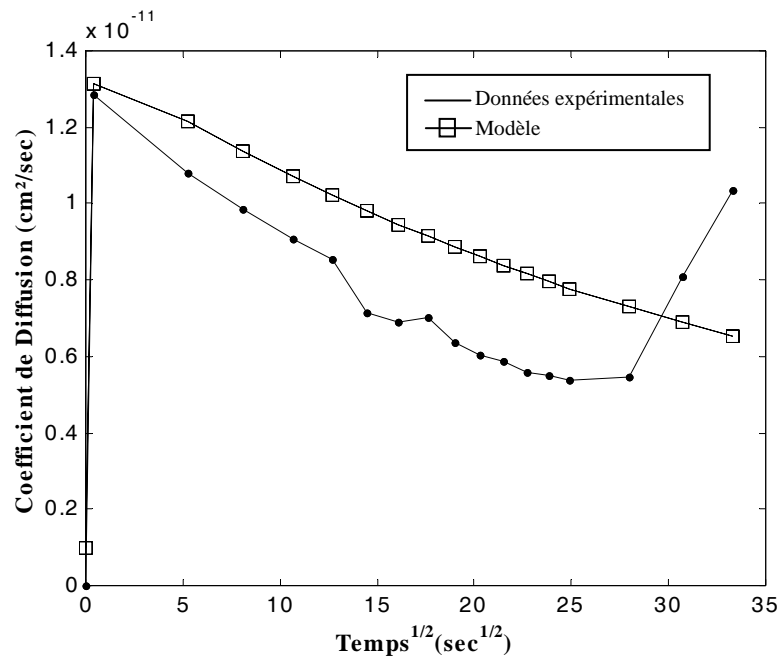


Figure 4.7. Evolution du coefficient de diffusion apparente  $D_f$  comparé coefficient issu du modèle pour  $C_0=8\%$  et  $T=130^\circ\text{C}$  pour la fibre de 0.07 dtex

Les résultats simulés et expérimentaux montrent que le modèle suit correctement l'évolution du coefficient de diffusion apparente (cf. *Figure 4.2 - 4.7*). Au cours de l'étude, nous avons obtenu au total 72 graphiques paramètre par la  $T$  (3),  $C_0$  (6) et type de fibre (4). Dans certains cas, et notamment à 110°C, le modèle ne reproduit pas parfaitement la réalité. Ceci peut s'expliquer par les écarts obtenus au niveau de la modélisation du coefficient  $a_i$  (cf. chapitre 3.2.4) générés par une diffusion moins homogène du colorant dans la fibre.

## 4.2. Teinture virtuelle – simulation du processus global

Le diagramme (cf. *Figure 4.8*) résume le processus de teinture dans sa globalité avec comme résultat la dynamique de teinture  $M_t/M_\infty$ . Grâce à ce modèle, il est possible de réaliser des teintures virtuelles par simulation.

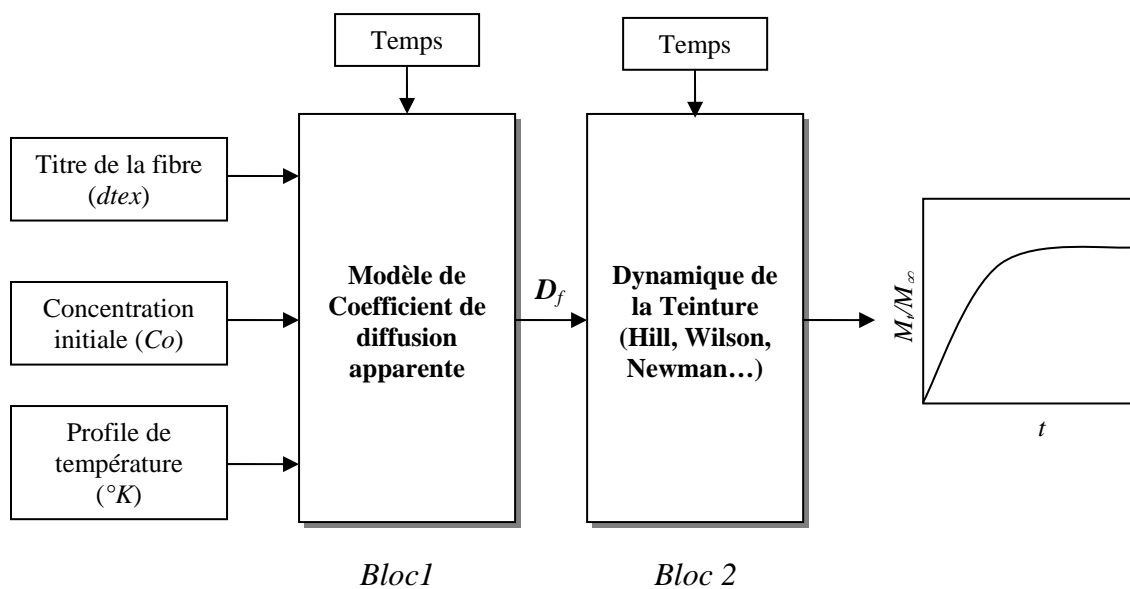
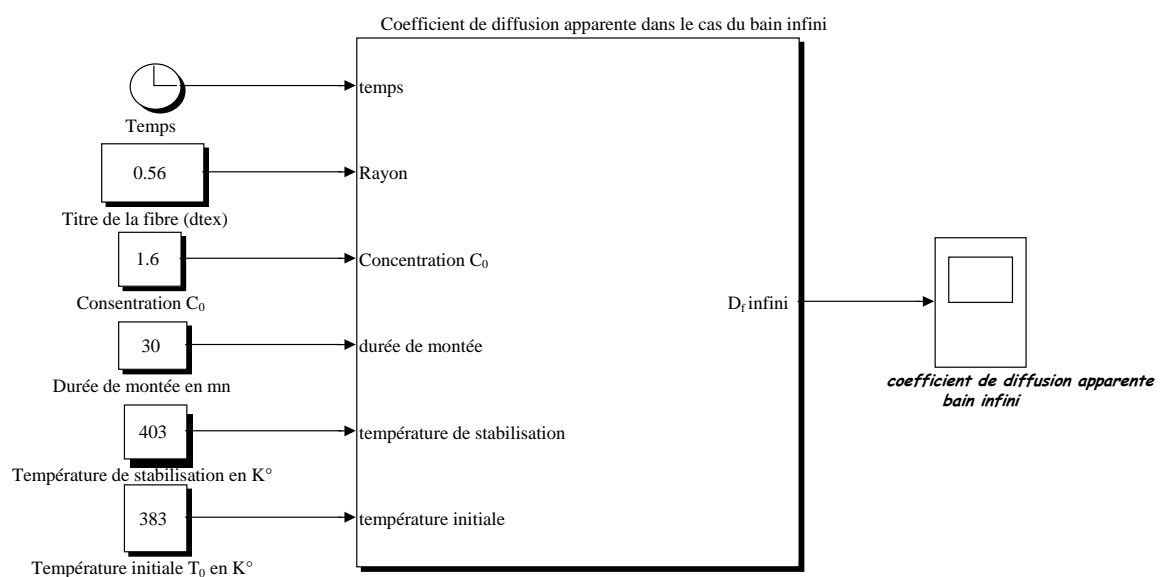


Figure 4.8. Le diagramme du processus global de teinture

Exemple : Dans le cas du bain infini, le Bloc 1 correspond à la *Figure 4.9* (*Figure 4.1* si développé). Ce bloc effectue la simulation de la dynamique du coefficient de diffusion apparente dans le cas du bain infini, les entrées sont : le titre de la fibre, la concentration initiale en colorant et le profil de température. Ce profil est défini par trois paramètres : la température initiale, la durée de montée et la température de stabilisation. La sortie est représentée par la dynamique du coefficient de diffusion apparente.

Les *Figures 4.10 - 4.13* montrent les résultats de simulation issus du Bloc 1 pour une concentration initiale de  $C_0=8\%$  et le profil de température avec une température initiale  $T_0$  de  $110^\circ\text{C}$ , une durée de montée de 30 min. et une température de stabilisation  $T$  de  $130^\circ\text{C}$  pour les quatre fibres dont les titres sont 0.07, 0.22, 0.56 et 1.46 dtex.



*Figure 4.9. Bloc 1 de la simulation du coefficient de diffusion apparente*



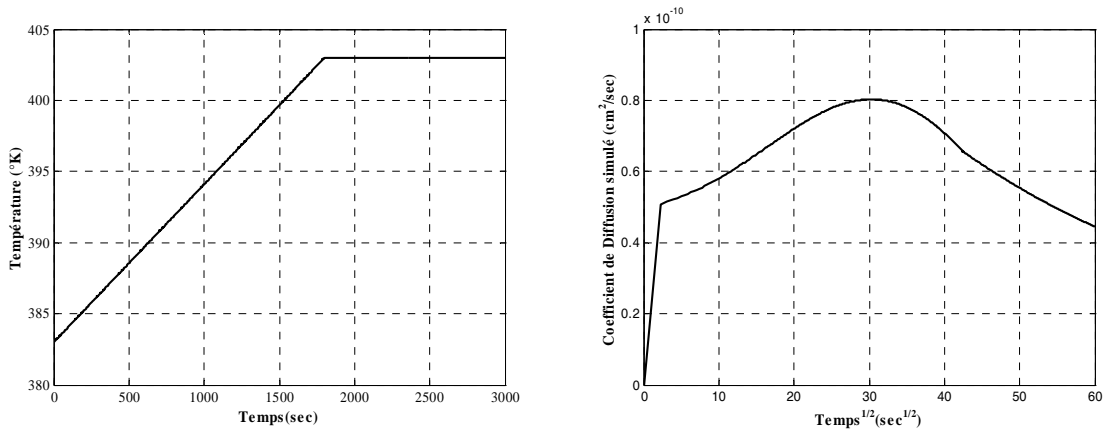


Figure 4.10. Profil de température et coefficient de diffusion apparente simulé pour le titre de la fibre=1.46 dtex et la concentration initiale  $C_0=8\%$

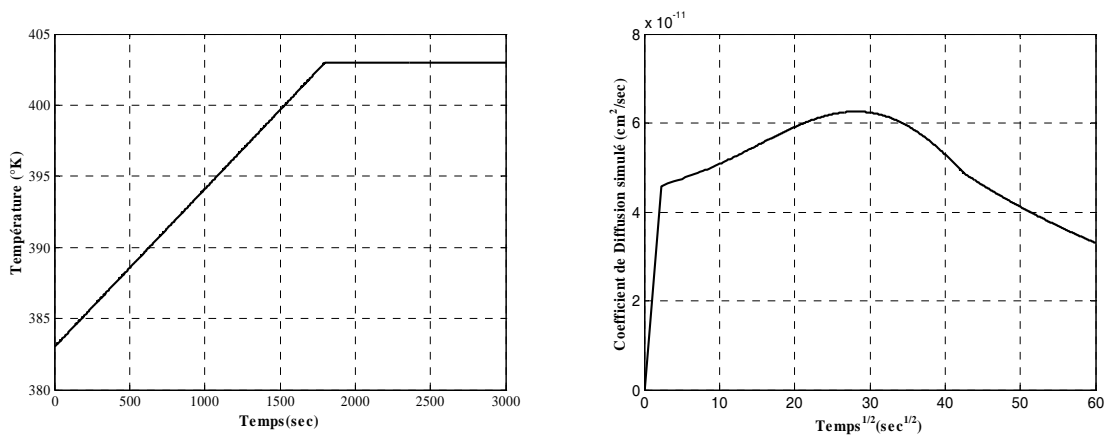


Figure 4.11. Profile de température et le coefficient de diffusion apparente simulé pour le titre de la fibre=0.56 dtex et la concentration initiale  $C_0=8\%$

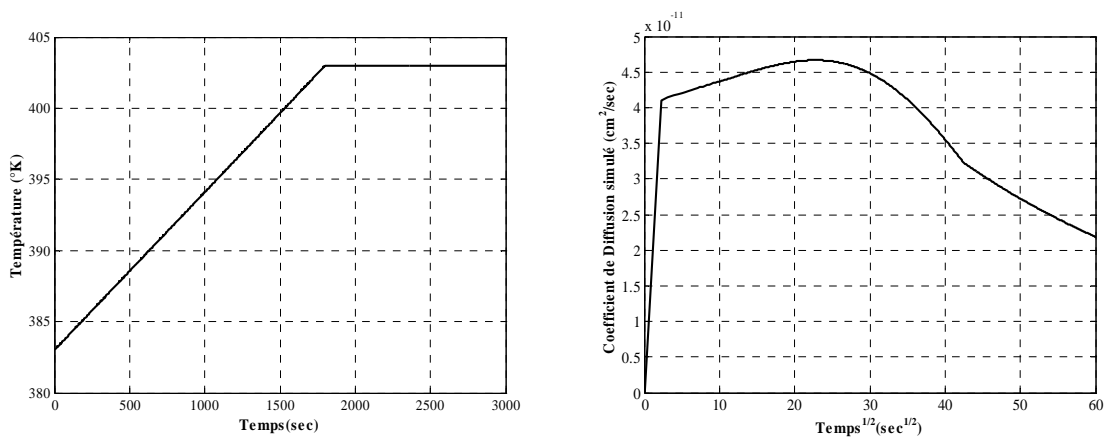


Figure 4.12. Profil de température et coefficient de diffusion apparente simulé pour le titre de la fibre=0.22 dtex et la concentration initiale  $C_0=8\%$

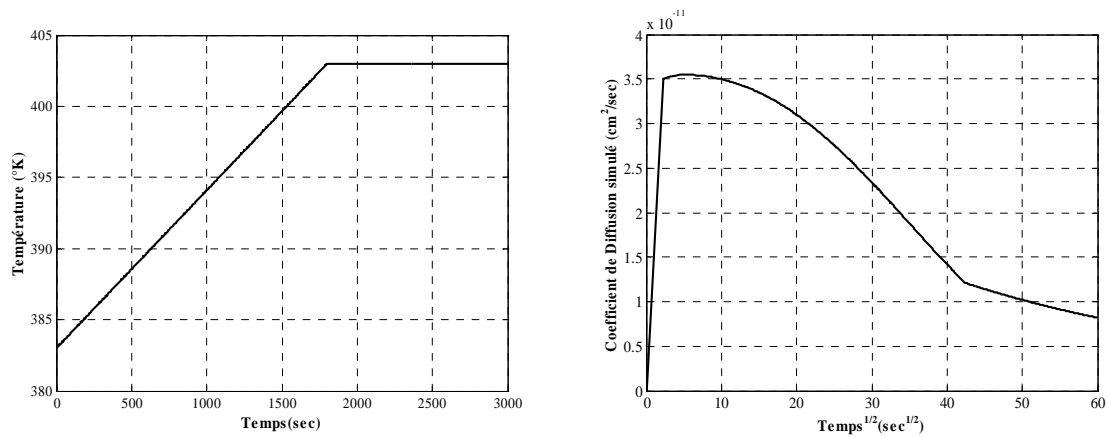


Figure 4.13. Profil de température et coefficient de diffusion apparente simulé pour le titre de la fibre=0.07 dtex et la concentration initiale  $C_0=8\%$

Le Bloc 2 (Figure 4.14) utilisé pour la simulation de la dynamique de teinture prend en compte les conditions liées à l'agitation (débit suffisant ou insuffisant) et au type du bain (fini, infini ou transitionnel). En fonction de ces conditions, l'équation de teinture appropriée est simulée (Hill, Newman, Wilson...). Les commutateurs présents dans le Bloc 2 réagissent aux changements des conditions de teinture.

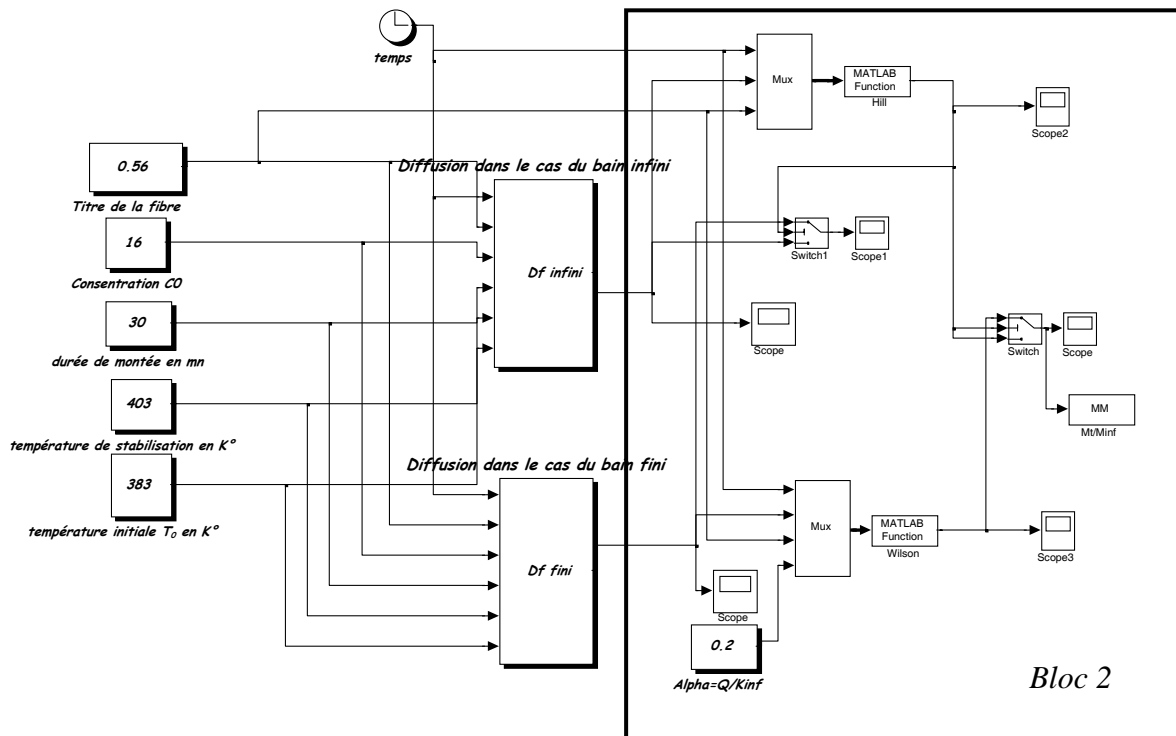


Figure 4.14. Le Bloc2 de la simulation du dynamique de la teinture

La Figure 4.15 montre les résultats des teintures virtuelles avec le profil de température défini correspondant à la réalité industrielle et avec la concentration initiale de colorant  $C_0$  de 16%. Cette simulation de teinture virtuelle a été réalisée pour les fibres dont les titres sont 0.07, 0.22, 0.56 et 1.46 dtex.

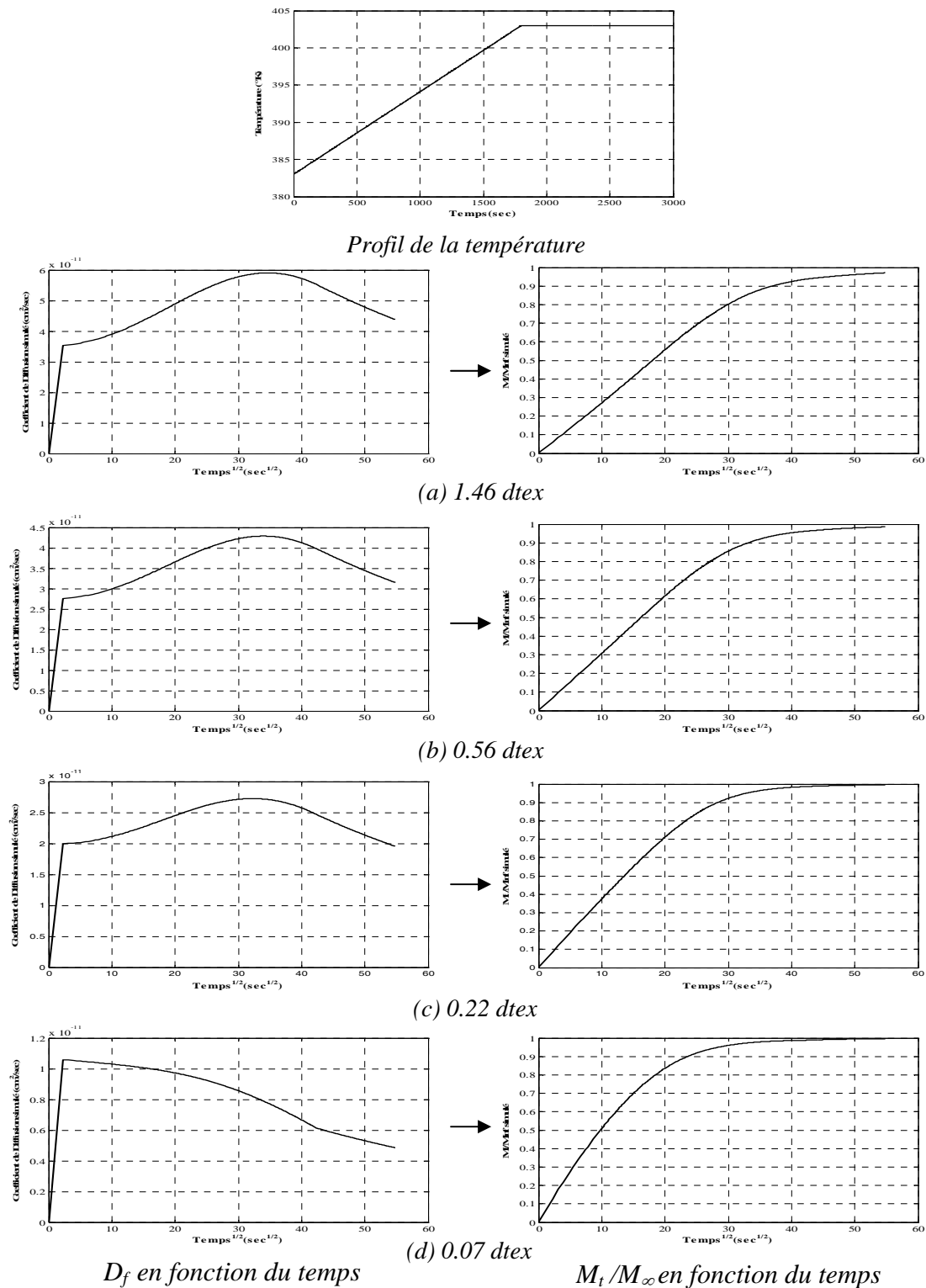


Figure 4.15. Evolution de la simulation du coefficient de diffusion apparente et la simulation de  $M_t/M_\infty$  en fonction du temps avec profil de température

### 4.3. Conclusion

Ainsi, le modèle global de teinture génère la courbe  $M_t/M_\infty$  à partir du profil de température imposé, de la concentration initiale de colorant et du titre de la fibre de polyester. Pour pouvoir estimer la nuance du produit fini (fil ou tissu) à la fin d'une teinture, il est indispensable de connaître la quantité de colorant pénétré dans la matière à l'équilibre et d'établir une relation entre cette valeur et la nuance finale du produit. La dynamique de teinture est toutefois très importante pour évaluer l'unisson, notamment dans le cas des microfibrilles et super-microfibrilles de polyester. L'intérêt principal de ce modèle global et de sa simulation développée au cours de nos recherches consiste en la possibilité de tester différents profils de température et les concentrations initiales afin de trouver un bon compromis garantissant l'unisson correct. Il est évident que l'expérience des teinturiers doit être utilisée pour établir le lien entre l'unisson et la dynamique souhaitée. Après avoir défini cette dynamique ( $M_t/M_\infty$ ), il est possible de tester les différents profils par simulation et d'optimiser ainsi la teinture.

*CONCLUSIONS GENERALE ET  
PERSPECTIVES*

## 5. Conclusion Générale et Perspectives

Les microfibres de polyester sont au cœur de cette étude. Tous les aspects concernant leur fabrication, leurs propriétés et comportement lors de la teinture ont été examinés et analysés afin de mieux comprendre ce processus pour l'optimiser. Plusieurs résultats et conclusions sont énoncés, tout au long du mémoire, susceptibles d'aider les spécialistes de la teinture ainsi que les étudiants et chercheurs travaillant dans le domaine des microfibres et super microfibres de polyester.

Le premier chapitre du mémoire présente de façon détaillée les microfibres de polyester, les matières (colorants et auxiliaires) utilisées lors de la teinture et le processus avec toutes les spécificités qu'il introduit. L'état de l'art concernant la dynamique du processus est clairement explicité.

Le deuxième chapitre traite la diffusion, les méthodes mathématiques utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion apparente à partir des grandeurs mesurables d'un processus de teinture. Il présente également de manière exhaustive, les équipements et les moyens de mesure et de traitement de donnée dont nous disposons. De plus, les résultats expérimentaux obtenus sont donnés et exploités pour le calcul des isothermes de sorption, de la dynamique de teinture et de l'évolution dans le temps du coefficient de diffusion apparente en fonction des paramètres pertinents du processus (titre de la fibre, température du bain, concentration initiale, débit du bain). Notre contribution théorique concernant la modélisation des isothermes de sorption des microfibres de polyester est présentée dans cette partie du mémoire. Cette contribution s'avère très importante pour une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques régissant le processus de teinture de ces mêmes microfibres.

La troisième partie de ce rapport traite les problèmes liés à la modélisation de procédés complexes. La modélisation de la diffusion des colorants dispersés dans les microfibres de polyester est étudiée. Dans un premier temps, nous définissons notre méthodologie de travail

permettant l'établissement d'un modèle de comportement et d'un modèle de connaissance qui s'appuie sur les interprétations des phénomènes physico-chimiques par des spécialistes du domaine. La modélisation de la teinture des microfibres est réalisée dans le but de pouvoir simuler ces mêmes processus et ainsi d'avoir accès aux variables pertinentes agissant sur la commande en temps réel dont la mesure est inaccessible. Ceci est particulièrement valable pour le coefficient de diffusion apparente dont l'importance est décisive pour la qualité du produit final (nuance désirée, unisson de la couleur, ...). La modélisation est donc réalisée en fonction des expériences réelles effectuées au laboratoire sur un autoclave de teinture connecté au spectrophotomètre. Le modèle de diffusion comporte deux sous modèles en lien avec le type de bain. Il est établi de manière à séparer l'influence des variables mesurées (concentration initiale en colorant et température du bain) au niveau de ces paramètres. Ceci est réalisé en vue de faciliter l'interprétation physico-chimique. L'identification paramétrique du modèle basée sur les techniques d'optimisation évolutionnistes et notamment les algorithmes génétiques est exposée dans ce chapitre. Le modèle est validé par rapport aux résultats expérimentaux.

Les travaux futurs concernant la modélisation s'orientent dans trois directions :

- Elargissement du domaine de validité du modèle pour différents types de colorants dispersés (incluant les variations de l'énergie d'activation), différentes températures et différents types de fibres de polyester (fibres discontinues, microfibres),
- Interprétation complète des phénomènes régissant la diffusion en teinture et compréhension des mécanismes interagissant pendant la diffusion,
- Généralisation du modèle de diffusion à d'autres procédés (diffusion dans les gaz, dans les liquides et dans les solides).

Le quatrième chapitre synthétise notre démarche de modélisation à travers une simulation de processus. La teinture virtuelle des microfibres de polyester (et des fibres



conventionnelles) est donc devenue possible grâce au modèle global développé dans le cadre de nos recherches.

Les perspectives se situent essentiellement au niveau de la réalisation de la commande en temps réel du processus de teinture tenant compte du modèle développé. Pour cela, il est indispensable de réaliser un dispositif de mesure en temps réel avec un spectrophotomètre assurant le prélèvement automatique des échantillons du bain aux instants d'échantillonnage et réinjection de ces échantillons dans le bain afin de ne pas modifier les conditions physico-chimiques.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

## Références Bibliographiques

- [ANO.92] Anon., Colour Chronicle, Sandoz., Oct/Dec.N° 1, (1992)
- [ANT.89] P. Antikov, Rhône-Poulenc (1989)
- [ASP.92] J.R. Aspland, Textile Chemist Colorist, **24**, N° 10, 36-40 (1992)
- [BAC.01] E. Bach, E Cleve, J Schütten, E. Shollmeyer et J. W. Rucker, *Correlation of solubility data of azo disperse dyes with the dye uptake of poly(ethylene terephthalate) fibers in supercritical carbon dioxide*, Color. Technol., **117**, 13-18 (2001)
- [BAL.66] D. Balmforth, C.A. Bowers, J.W. Bullington, T.H. Guion et T.S. Roberts, *Equilibrium Studies on the Dyeing of Polyester Fibre with Disperse dyes in the Presence of Carriers*, JSDC, **82**, 11, 405-409 (1966)
- [BAL.75] T.M. Baldwinson, *Some Observations on Colour Fastness to Washing with Particular Reference to Disperse Dyes on Polyester*, JSDC, **91**, N° 4, 97-102 (1975)
- [BAR.77] N.A. Barrett et C.C Cook, *The Calculation of Diffusion Parameters for Diffusion-controlled Dyeing from a Finite Bath*, JSDC, **93**, N° 9, 335-337 (1977)
- [BAU.73] C. Baur, *Les Problèmes Posés par les Oligomères*, Teintex, N° 8-9, 497-499 (1973)
- [BAU.90] J. Baumann and G. Jerg, Text. Chem. Col., 22, N° 12 (1992)
- [BEA.71] W. Beal et G.S.A. Corbishley, *Dyeing and printing by solvent-assisted processes*, JSDC, **87**, N°10, 329-334 (1971)
- [BEC.72] W. Beckmann, F. Hoffmann et H.G. Otten, *Practical Significance, Theory and Determination of Compatibility of Dyes on Synthetic-polymer Fibers*, JSDC, **88**, N° 10, 354-360 (1972)
- [BER.93] J.E. Berkowitch, in *Tomorrow's Ideas and Profits: Polyester 50 years of Achievement* (ed. D. Brunnschweiler and J.W.S. Hearle), Textile Institute, Manchester (1993)
- [BHA.91] T.K. Bhattacharya et R.S. Patel, *Increase in the weight of polyester textiles under high temperature dyeing*, American Dyestuff Reporter, **26**, N° 10, 26-45, 1991
- [BIE.71] W. Viedermann, *Effect of Crystal Modification on Dyeing Behaviour of*

- Disperse Dyes*, JSDC, **87**, N° 4, 105-111 (1971)
- [BIR.75] C.L. Bird, W.S. Boston, Dyers Company Publications Trust (1975)
- [BLA.69] J.G. Blacker et D. Patterson, *Molecular Mechanisms of Disperse Dyeing of Polyester and Nylon Fibers*, JSDC, **22**, N° 12, 598-605 (1969)
- [BLA.80] D. Blackburn et V.C. Gallagher, *Disperse Dyes for Polyester-A New Approach to Compatibility*, JSDC, **96**, N° 5, 237-245 (1980)
- [BRA.83] H. Braun, *Particle Size and Solubility of Disperse Dyes*, Rev. Prog. Coloration, **13**, 62-72 (1983)
- [BRA.91] H. Braun, *A new method for the determination of the solubility of disperse dyes*, JSDC, **107**, N° 2, 77-83 (1991)
- [BRO.68] A.H. Brown et A.T. Peters, *Halogenated Benzenes As Carriers For Dyeing Polyester Fibers*, American Dyestuff Reporter, **22**, N° 4, 49-56 (1968)
- BUR.69] R.W. Burley, I.D. Rattee et J.R. Flower, *Disperse Dyes in Hydrophobic Substrates*, JSDC, **85**, N° 9, 417-421 (1969)
- [BUR.95] S.M. Burkinshaw, *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1995)
- [CAS.99] M. Casetta, V. Koncar, C. Cazé, *Kinetics of Diffusion of Disperse Dyes into Polyester Fibres*, 18th IFATCC Congress 1999, Copenhagen, Denmark, September (1999)
- [CAS.01a] M. Casetta, V. Koncar, *Modelling and Control of Dyeing Process with Disperse Dyes*, The 6th Asian Textile Conference (ATC-6), August 22-24, in Hong Kong (2001)
- [CAS.01b] M. Casetta, V. Koncar et C. Cazé, *Mathematical Modeling of the Diffusion Coefficient for Disperse Dyes*, Textile Res. J., **71**, N°4, 357-361 (2001)
- [CAS.02] M. Casetta and V. Koncar, *Modeling of the diffusion during polyester dyeing – a survey -*, ESS'2002 Symposium, Workshop Modeling and Simulation in the Textile Industry, 23-26 October 2002, Dresden, Allemagne.
- [CAS.03] M. Casetta and V. Koncar, *Dynamic Modeling of the diffusion in a Dyeing Process Part 2-Temperature Influence*, International Journal of Modelling and Simulation, **21**, sous Press.
- [CEG.66] J. Cegarra et P. Puente, *Influence of the Specific Surface of Polyester Fiber on the Kinetics of Dyeing with Disperse Dyes*, Textile Res. J., **36**, N° 2, 134-142 (1966)

- [CEG.67] J. Cegarra et P. Puente, *Considerations on the Kinetics of the Dyeing Process of Polyester Fibers with Dispersed Dyes*, Textile Research J. **37**, N° 5, 343-350 (1967)
- [CEN.94] *Dictionnaire des fibres et technologies textiles*, Centre des Technologies Textiles (1994)
- [CEG.71] J. Cegarra et P. Puente, Theory of Absolute Rates of Dyeing, Textile Res. J., 41, N° 2, 140-173 (1971)
- [CEG.81] J. Cegarra, P. Puente et J. Valdeperas, *The Dyeing of Textile Materials* (1981)
- [CHE.99] P.B. Chen, *Determination of Colour Sensitivity for the Dyeing of Disperse Dyes*, Thèse, Université Polytechnique de Hong-Kong, (1999)
- [CHE.02] K. Chen et Z. Chen, *Analyzing the Dyeing Behavior and Chromaticity Characteristics of Polyester Microfibers*, Textile Res. J., 72, N° 4, 367-371 (2002)
- [CHU.01] Y.S. Chung, E.J. Son et K.W. Lee, *Dispersion Behavior of C.I. Disperse Yellow 54 in High Temperature Dyeing*, Textile Res. J., **71**, N°2, 174-178 (2001)
- [CLE.97] E. Cleve, E. Bach, U. Denter, H. Duffner et E. Schollmeyer, *New Mathematical Model for Determining Time-Dependent Adsorption and Diffusion of Dyes into Fibers Through Dye Sorption Curves in Combination Shades-Part I: Mathematical Fundamentals*, Textile Res. J., **67**, N°10, 701-706 (1997)
- [CLE.03a] K. de Clerck, H. Rahier, B. Van Mele et P. Kiekens, *The thermal Properties Relevant to the Processing of PET Fibers*, J. Appli. Polymer Sci. **89**, 3840-3849 (2003)
- [CLE.03b] K. de Clerck, H. Rahier, B. Van Mele et P. Kiekens, *Interrelation Between Dyeing and Thermal Properties of PET Fibers*, J. Appli. Polymer Sci. **90**, 105-114 (2003)
- [CLE.99] K. Clerck et P. Kiekens, *Characterization of the Influence of Disperse Dyes on the Thermal Behaviour of Polyester Fibers by Conventional DSC and Modulated Temperature DSC*, 18<sup>th</sup> Conference FIACTC, Copenhagen, Sep (1999)
- [COA.80] J.A. Coates, V. Ellard et L.D. Rattee, *Tracer Diffusion Studies of Anions in Nylon 6.6 Fibers: The Existence of a Surface Barrier Layer*, JSDC, **96**, N° 1, 14-18 (1980)
- [CRA.48a] J. Crank, *A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is*

- Finite. II. Diffusion with Non-Linear Adsorption.*, Philosophical Magazine, 140-149 (1948)
- [CRA.48b] J. Crank, *A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. IV. Solutions for Small Values of the Time*, Philosophical Magazine, 362-376 (1948)
- [CRA.49a] J. Crank et M.E. Henry, *Diffusion in Media with Variable Properties-Part I. The effect of a Variable Diffusion Coefficient on the Rates of Absorption and Desorption*, Trans. Far. Soc., **45**, 636-650 (1949)
- [CRA.49b] J. Crank et M.E. Henry, *Diffusion in Media with Variable Properties-Part II. The effect of a Variable Diffusion Coefficient on the Concentration-distance Relationship in the Non-steady State*, Trans. Far. Soc., **45**, 1119-1130 (1949)
- [CRA.75] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion (Second edition)*, Oxford science publications, 1-374 (1975)
- [CUN.96] A.D. Cunningham, *Identifying Critical Machinery and Dye Parameters for Successful Rapid Dyeing of Polyester*, **28**, N° 2, 23-31 (1996)
- [CUN.97] A. D. Cunningham, *The controlled Coloration Approach for Right First Time Dyeing of Polyester*, Textile Chemist and Colorist, **29**, N°1, 23-28 (1997)
- [DAT.77] K.V. Datye et J.Y. Acharekar, *A Method of Evaluating the Exhaustion of Disperse Dyebaths*, JSDC, **93**, N° 11,, 413-416 (1977)
- [DAT.78] A. Datyner, *The solubilization of Disperse Dyes by Dispersing Agents at 127 °C*, JSDC, **94**, N° 6, 256-260 (1978)
- [DAT.93] A. Datyner, *Interaction between auxiliaries and dyes in the dyebath*, Rev. Prog. Coloration, **23**, 40-50 (1993)
- [DAW.78] J.F. Dawson, *Developments in Disperse Dyes*, JSDC-Rev. Prog. Coloration, **9**, 25-35 (1978)
- [DAW.83] J.F. Dawson, *The Structure and Properties of Disperse Dyes in Polyester Coloration*, JSDC, **99**, N °7/8, 183-191 (1983)
- [DAW.84] J.F. Dawson, *Fifty Years of Disperse Dyes (1934-1984)*, JSDC-Rev. Prog. Coloration, 14, 90-97 (1984)
- [DER.72] A.N. Derbyshire, W.P. Mills et J. Shore, *The Role of Auxiliary Products in the High-temperature Dyeing of Polyester*, JSDC, **88**, N° 11, 389-393 (1972)
- [DIE.98 ] F. Diéval, *Contribution à la détermination de la structure des fibres et microfibrilles de polyester*, Thèse, Université de Haute Alsace, (1998)

- [DIE.01a ] F. Diéval, D. Mathieu et B. Durand, *Determining Polyester and Microfiber Structure by Iodine Sorption*, Textile Res., J. **71**, N°1, 67-74 (2001)
- [DIE.01b] F. Diéval, D. Mathieu, P. Viallier et B. Durand, *Polyester Fiber and Microfiber Structure by Critical Dissolution Time*, Textile Res., J. **71**, N°3, 239-246 (2001)
- [DUM.68] J.H. Dumbleton, J.P. Bell et T. Murayama, *The effect of structural changes on dye diffusion in Poly(ethylene terephthalate)*, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2491-2508 (1968)
- [DUF.72] D.G. Duff et C.H. Giles, *The Effects of Association on the Beer's Law Behaviour of Dye Solutions*, JSDC, **88**, N° 5, 181-184 (1972)
- [DUF.00] H. Duffner, E. Bach, E. Cleve et E. Schollmeyer, *New mathematical Model for Determining Time-Dependent Adsorption and Diffusion of Dyes into Fibers Through Dye Sorption Curves in Combination Shades-Part II: Kinetic Data From Dyeing Cotton with a Trichrome Direct Dye System*, Textile Res. J., **70**, N°3, 223-229 (2000)
- [ETT.80] J.N. Eppers, *Diffusion equations made easy*, Text. Chem. Col. **12**, N° 6, 140-145 (1980)
- [ETT.83] J.N. Eppers et A. Urbanik, *An Automated Computation of Diffusion Equation Solutions*, Textile Res. J. **53**, N° 10, 598-605 (1983)
- [ETT.90] J.N. Eppers, *Sorption of Disperse Blue 94 By Polyester Fibre during Thermal Fixation Dyeing*, American Dyestuff Reporter, **79**, N° 3, 15-18 (1990)
- [ETT.91a] J.N. Eppers, *The influence of the diffusional boundary layer on dye sorption from finite baths*, JSDC, **107**, N°3, 114-116 (1991)
- [ETT.91b] J.N. Eppers, *Isothermal Sorption from Finite Baths: Effect of the Boundary Layer on Sorption of Diffusants by Solids of Various Geometrical Shapes*, J. Appl. Polym. Sci., **42**, 1519-1523 (1991)
- [ETT.91c] J.N. Eppers, *Mass Transport in Finite Baths: Effect of Surface Barriers*, Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 589-591 (1991)
- [ETT.93] J.N. Eppers, *Statistical Estimation of Diffusion Coefficients under Finite Bath, Surface Barrier Conditions*, J. Appl. Polymer. Sci, **49**, 1205-1210 (1993)
- [ETT.94a] J.N. Eppers, *Kinetics of Disperse Dye Sorption : Implications for Quality Control*, Amer. Dyestuff Rep. **83** N° 9, 44-48 (1994)
- [ETT.94b] J.N. Eppers, *Sorption of Disperse Dye by Polyester Fibers: Boundary Layer Transitional Kinetics*, Textile Res. J., **64**, N° 7, 406-413 (1994)

- [ETT.95] J.N. Ethers, *Kinetics of Dye Sorption: Effect of Dyebath flow on Dyeing Uniformity*, Amer. Dyestuff Rep., **84**, N° 1, 38-43 (1995)
- [FER.55] A. Fern et H.R. Hadfield, *Recent Progress in the Dyeing of Terylene Polyester Fibres*, JSDC, **71**, 840-856 (1995)
- [FLO.71] L. Flores et F. Jones, *Physico-thermal Stabilities of Dye Solids I-Heat Capacities of some Disperse and Vat Dyes*, JSDC, **87**, N° 9, 304-309 (1971)
- [FOR.58] F. Fortess et V. Salvin, *Factors influencing the Dyeing of Acetate Fibers with Disperse Nonionic Dyes*, Textile Research J. **28**, N° 12, 1009-1021 (1958)
- [FUJ.52 a] H. Fujita et A. Kishimoto, *A Method of Determining the Concentration Dependence of the Diffusion Coefficient*, Textile Res. J., **22**, N° 2, 94-95 (1952)
- [FUJ.52 b] H. Fujita, *A Numerical Solution of the Differential Equation of Adsorption-Controlled Diffusion in a Solid*, Textile Research J. **22**, N° 4, 281-286 (1952)
- [FUJ.52 c] H. Fujita, *The Exact Pattern of Concentration-Dependent Diffusion in a Semi-infinite Medium: Part I*, Textile Res. J., **22**, N° 11, 757-760 (1952)
- [FUJ.82] S. Fujioka, S. Abeta et K. Imada, *Dyes for Rapid Dyeing of Polyester Fibers*, American Dyestuff Reporter, **71**, N° 6, 26-29 (1982)
- [GAC.01] J. Gacén, J. Maillo et I. Gacén, *Thermal memory of polyester stabilized at different temperatures*, Color. Technol., **117**, 35-37 (2001)
- [GAM.96] R.L. Gamblin, *Surfactant-Enhanced Dyeing*, Textile Chemist and Colorist, **28**, N°2, 12-16 (1996)
- [GAR.38] W.M. Garvie et S.M. Neale, *The Adsorption of Dyestuff by Cellulose, Part VII: An Analysis of the Diffusion of Sky Blue FF through Single and Multiple Membranes*, Trans. Faraday Soc., **34**, 335-350 (1938)
- [GER.78] H. Gerber, *Relation between the Structure and Properties of Azo Disperse Dyes*, JSDC, **94**, N° 7, 298-301 (1978)
- [GER.94] H. Gerber, *Models for describing dyeing equilibria*, JSDC, **110**, N° 12, 375-380 (1994)
- [GHA.76] A.S. Ghanekar et F. Jones, *II-Determination of Solubility and Solution Enthalpies of C.I. Disperse Yellow 1*, JSDC, **92**, N° 12, 445-447 (1979)
- [GIL.70] C.H. Giles, V.G. Agnihotri et A.S. Trivedi, *Monolayer Studies of the Mechanism of Disperse Dyeing*, JSDC, **86**, N° 10, 451-453 (1970)
- [GIO.61] C.H. Giles, *Studies in Adsorption-Part XIV: The Mechanism of Adsorption of Disperse Dyes by Cellulose Acetate and other Hydrophobic Fibers*, Textile Res.



- J., **31**, N° 2, 141-151 (1961)
- [GUL.79] M.L. Gulrajani et R.K. Saxena, *Studies of the Glass Transition Temperature of Polyester Fibre by a Dyeing Method*, JSDC, **95**, N° 9, 330-333 (1979)
- [GUL.85] M.L. Gulrajani, *Mechanism of exhaust dyeing of polyester*, Colourage, Annual, 110-116 (1985)
- [HAN.98] K. J. Hans, *Dictionary of Man-Made fibers*, international Business Press Publishers, (1998)
- [HAU.97] P.J. Hauser et J.N. Ethers, *Saponification Of Polyester Fiber: Optimizing Process Parameters For Denier Reduction*, **86**, N° 9, 15-17 (1997)
- [HEI.81] S. Heinmann, *Textile Auxiliaries: Dispersing Agents*, Rev. Prog. Coloration, **11**, 1-8 (1981)
- [HIL.28] A.V. Hill. *Proc. Roy. Soc. Ser. B.*, **104**, 39 (1928)
- [HON.90] T. Hongu and G.O. Phillips, *New Fibers*, Ellis Horwood, New York (1990)
- [HON.98] K.V.T. Hong, A. Lallam et R. Hagege, *Correlations between the Porosity and Dyeing properties of PET microfilaments*, the 75<sup>th</sup> World Conference of the Textile Institute, Tessaloniki, Grèce, 449-459 (1998)
- [HON.97] K.V.T. Hong et A. Lallam, *Correlations between the Microstructure of Continuous PET Microfilaments and Their Dyeing properties*, The Fiber Society-Spring 1997 Joint Conference, ENSITM, France, 123-126 (1997)
- [HOO.92] J. Hook, *The dyeing of polyester/viscose*, JSDC, **108**, N° 9, 367-368 (1992)
- [HOO.95] C.R. Hook, J.A. Joines et M.G. Kay, *A Genetic Algorithm for Function Optimization: A matlab Implementation*, NCSU-IE Technical, Report 95-09 (1995)
- [HOR.81] T. Hori, Y. Sato et T. Shimizu, *Contribution of Swelling, Dye Affinity Glass Transition Temperature and Other Factors to the Experimental Diffusion Coefficient of a Dye into Poly(ethylene terephthalate) from Various Solvents*, JSDC, **97**, N° 1, 6-13 (1981)
- [HOR.86] T. Hori, I. Fujita et T. Shimizu, *Diffusion of Disperse Dyes into Nylon 6 Above and Below the Glass-transition Temperature*, JSDC, **102**, N° 5/6, 181-185 (1986)
- [IMA.94] K. Imada, N. Harada, S. Hashizume et T. Takagishi, *The effect of dyeing rate on levelness in dyeing with disperse and reactive dyes*, JSDC, **110**, N° 5/6 184-189 (1994)

- [ING.73] W.C. Ingamells, R.H. Peters et S.R. Thornton, *The mechanism of Carrier Dyeing*, J. Appl. Polymer Sci., **17**, 3733-3746 (1973)
- [ING.80] W.C. Ingamells, *Important Concepts in the Dyeing and Finishing of Man-made Fibres*, JSDC, **96**, N° 9 466-474 (1980)
- [JEO.99] M.S. Jeong, D.S. Jeong, K.H. Kim et M.C. Lee, *Heat Setting and Dyeing Properties of PET Ultramicrofiber*, J. Korean Fiber Society, **36**, N°9, 696-703 (1999)
- [JOH.64] A. Johnson, R.H. Peters, et A.S. Ramadan, *The Adsorption of Disperse Dyes in Admixture*, JSDC, **80**, N° 3, 120-134 (1964)
- [JOH.90] *Polymers-Fibers and Textiles, a compendium*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons (1990)
- [JON.69] F. Jones, *The Theory of Dying*, JSDC-Rev. Prog. Coloration, **1**,15-22 (1969)
- [JON.73] F. Jones, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Rev. Prog. Coloration, **4**, 64-72 (1973)
- [JON.89] A. Johnes, *The Theory of Coloration of Textiles*, Second Edition, JSDC-Rev. Prog. Coloration, (1989)
- [KAN.97] A. Kantouch, A. Bendak et M.F. Nasr, *Measuring Dyeability Parameters Of Thermally-Treated Polyester Fibers*, American Dyestuff Reporter, **86**, N° 9, 30-40 (1997)
- [KAR.56] M. Kärholm et J. Lindberg, *Text. Research J.*, **26**, 528 (1956)
- [KAW.93] K. Kawasaki, in *Tomorrow's Ideas and Profits: Polyester 50 years of Achievement* (ed. D. Brunnschweiler and J.W.S. Hearle), Textile Institute, Manchester (1993)
- [KAW.99] Y. Kawahara, H.J. Jeon et T. Kikutani, *Dyeing behaviour of Poly(ethylene terephthalate) fibres spun by high-speed melt spinning*, JSDC, **115**, N° 11, 355-356 (1999)
- [KIL.60] W.F. Kilby, *The relation of the apparent diffusion coefficient to the time of half-dyeing*, JSDC, **92**, 377-379 (1976)
- [KIM.97] I.S. Kim, K. Kono et T. Takagishi, *Low Temperature Disperse Dyeing of Polyester and Nylon 6 Fibers in the Presence of Didodecyldimethylammonium Bromide*, Textile Res. J., **67**, N°10, 767-771 (1997)
- [KIS.75] E. Kissa et R.H. Dettre, *Sorption of Surfactants in Polyester Fibers*, Textile Res. J., **45**, N° 11, 773-777 (1975)

- [KOJ.75] H. Kojima, T. Iijima, *Concentration Dependence of the Diffusion Coefficients of Disperse Dyes in Polyethylene Terephthalate*, JSDC, **91**, N° 4, 103-105 (1975)
- [KON.00] V. Koncar et M. Casetta, *Mathematical modeling of the diffusion coefficient for disperse dyes*, 16<sup>th</sup> IMACS World Congress (2000)
- [KON.01] V. Koncar and M. Casetta, *Dynamic Modelling of the Diffusion in a Dyeing Process*, International Journal of Modelling and Simulation, **21**, Issue 3, 191-201 (2001)
- [KOS.98] H.J. Koslowski, *Dictionary of Man-made fibers*, International Business Press Publishers, (1998)
- [KOU.96] M.A. Koubaa, *De la commande prédictive à la commande de poursuite : mise en œuvre pour le pilotage d'un autoclave de teinture*, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1998)
- [KUL.83] M.G. Kulkarni et R.A. Mashelkar, *Role of Diffusion in Carrier Dyeing of Synthetic-polymer Fibres-An Alternative Approach*, JSDC, **99**, N° 4, 131-132 (1983)
- [LAL.97] A. Lallam, J. Michalowaska, L. Schacher et P. Viallier, *Diffusion and adsorption of dye by polyester microfibres*, JSDC, **113**, N° 3, 107-110 (1997)
- [LEA.89] P.W. Leadbetter et A.T. Leaver, *Disperse dyes-the challenge of the 1990s*, JSDC-Rev. Prog. Coloration, **19**, 33-39 (1989)
- [LEA.92] P. Leadbetter et S. Dervan, *The microfibre step change*, JSDC, **108**, N° 9, 369-371 (1992)
- [LEE.99] W.J. Lee et J.P. Kim, *Dispersant-free dyeing of polyester with temporarily solubilised disperse dyes*, JSDC, **115**, N° 12, 370-373 (1999)
- [LEE.02] J.J. Lee, N.K. Lee, J.H. Choi et J.P. Kim, *Dispersant-free dyeing of polyester with temporarily solubilised azo disperse dyes from 1-substituted-2-hydroxypyrid-6-one derivatives*, Color. Technol., **118**, 154-118 (2002)
- [LID.69] A. Liddiard, *The Dyeing of Synthetic-polymer Fibres*, JSDC-Rev. Prog. coloration, N° 6 :1967-N° 9 :1969, **1**, 64-77 (1969)
- [MAI.93] A.K. Mairal et S.B. Guha, *Studies in the aggregation of disperse dyes*, JSDC, **109**, N° 3, 120-121 (1993)
- [MAL.77] T.M. Baldwinson, C.L. Bird, R. Broadhurst, J.W. Burton, A.N. Derbyshire, P. Harris, C. Hobday, L. Hughes et J. Shore, *Report of the Committee on the*

- Dyeing Properties of Disperse Dye IV-Disperse Dyes on Polyester*, JSDC, **93**, N° 6, 228-237 (1977)
- [MCD.69] W. McDowell et R. Weingarten, *New experimental Evidence about the Dyeing of Polyester Material with Disperse Dyes*, JSDC, **88**, N° 12, 589-597 (1969)
- [MCD.73] W. McDowell, *The Behaviour of Disperse Dyes at High Temperatures*, JSDC, **89**, N° 5, 177-185 (1973)
- [MCF.02] E.G. McFarlet, W.W. Carr et S. Michielsen, *Determining Diffusion and Convective Mass Transfer Coefficients in Dyeing a Thin Flat Film*, Textile Res. J., **72** N° 9, 756-763 (2002)
- [MCG.65a] R. MaGregor, *The effect of Rate of Flow on Rate of Dyeing II-The Mechanism of Fluid through Textiles and its Significance in Dyeing*, JSDC, **81**, N° 10, 426-438 (1965)
- [MCG.65b] R. MaGregor et R.H. Peters, *The effect of Rate of Flow on Rate of Dyeing I-The Diffusional Boundary Layer in Dyeing*, JSDC, **81**, N° 9, 393-400 (1965)
- [MCG.66] R. McGregor, *Explanatory Paper on Modern Theory, Theory of Dyeing I-The Connection between Affinity and Rate of Dyeing*, JSDC, **82**, N° 12, 450-457 (1966)
- [MCG.67a] R. MaGregor, *Some Modern Aspects of Dyeing Theory or 'Things May Be as they Seem'*, JSDC, **83**, N° 12, 477-480 (1967)
- [MCG.67b] R. MaGregor, *Explanatory Paper on Modern Theory II-Standard Affinities, Standard Heats, and Standard Entropies of Dyeing for Synthetic-polymer Fibres and Disperse Dyes*, JSDC, **83**, N° 2, 52-61 (1967)
- [MCG.68a] R. McGregor, R.H. Peters et C.R. Ramachandran, *The diffusion of Disperse Dyes in Polymer Films*, JSDC, **84**, N°1, 9-22 (1968)
- [MCG.68b] R. McGregor et R.H. Peters, *Some Observation on the Relation between Dyeing Properties and Fiber Structure*, JSDC, **84**, N° 6, 267-276 (1968)
- [MCG.70] R. McGregor, R.H. Peters et K. Varol, *The Physico-chemical hydrodynamics of Dyeing I-An Experimental Study of the Convective Diffusion of a Dye to an Absorbing Surface*, JSDC, **86**, N° 10, 437-442 (1970)
- [MCG.79] R. McGregor et J.N. Ethers, *Transitional Kinetics in Disperse Dyeing*, Textile Chemist and Colorist, **11**, N° 9, 59-63 (1979)
- [MCG.97a] R. McGregor, K.R. Bec, G.K.R. Lee, C.B. Smith, W.J. Jasper, M.S. Arora, C.E. Bright, R.P. Joshi, M.R. Lefebvre Wallance, J.T. Merritt, W. Hunter, *Real Time*

- Analysis and Control of Batch Dyeing Process*, National Textile Center Annual Report: C95-S4 N° 11 (1997)
- [MCG.97b] R. McGregor, H.A. Davis, K. Hamada, A. Tonelli, R. Aspland, R.E. Kyles, Y. Song, P. Konura, B. Velgaputi, M. Srinivasarao et P. Russo, *Fundamentals of Dye Diffusion Variance in Polyamide and Polyester*, National Textile Center Annual Report: C95-S7, N° 11 (1997)
- [MCM.65] G.B. McMahon et I.G. Watt, *Temperature Changes in Sorption Systems Due to Heat of Sorption*, Textile Res. J., **35**, N° 1, 37-44 (1965)
- [MER.63] E. Merian, J. Carbonell, U. Lerch et V. Sanahuja, *The saturation Values, Rates of Dyeing, Rates of Diffusion and Migration of Disperse Dyes on Heat-set Polyester Fibres*, JSDC, **79**, N° 11, 505-515 (1963)
- [MER.66] E. Merian, *Steric Factors Influencing the Dyeing of Hydrophobic Fibers*, Textile Res. J., **36**, N° 7, 612-618 (1966)
- [MER.69] E. Merian, *Steric Fache saturation Values, Rates of Dyeing, Rates of Diffusion and Migration of Disperse Dyes on Heat-set Polyester Fibres*, JSDC, **79**, N° 11, 505-515 (1963)
- [MIC.00] S. Michielsen, M. Srinivasarao, J. R. Aspland et P. Russo, *Fundamental Dye Diffusion and Surface Treatment of Fibers*, National Textile Center Annual Report, Code N° C99-S04, 1-2 (2000)
- [MIL.51] H.E. Million et L.H. Turl, *Microscopical Dyeing Phenomena; Studies with the Microdyeoscope*, Test. Research J. 21, N° 10, 685-702 (1959)
- [MIL.77] J. Militky, *A simple method for determining the diffusion coefficient of a dye from the time of half-dyeing*, JSDC, **23**, N° 9, 346-347 (1977)
- [MIL.79] J. Militký, *Relationship between Integral Diffusion Coefficient and Rate Constant in Dyeing Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Disperse Dyes*, JSDC, **95**, N° 9, 327-329 (1979)
- [MIT.96] M. Mitsuishi, Y. Naruoka, M. Shimizu, K. Hamada et T. Ishiwatai, *The effect of disperse dyes on the glass transition temperature of polymers*, JSDC, **112**, N° 11, 333-335, 1996
- [MON.71] J.R.P. Monkman, *Laboratory Methods for Stripping Dyes form Nylon or Polyester Materials*, JSDC, **87**, N°1, 16-17 (1971)
- [MOR.70] T.H. Morton, *First Perkin Discussion-Recent Advances in Dyeing Theory*, JSDC, **86**, N° 10, 454-455 (1970)

- [MUR.71] A. Murray et K. Mortimer, *Dye Auxiliaries in the Application of Disperse Dyes to Man-made Fibres*, JSDC, **87**, N° 6, 173-181 (1971)
- [MUR.96] Y. Muraoka, H. Ito et T. Fujiwara, *Effect of Dyes on the Tensile Properties of Colored Poly(ethylene Terephthalate) Film*, Textile Res. J., **66**, N° 2, 104-110 (1996)
- [NAK.95] T. Nakamura, S. Ohwaki et T. Shibusawa, *Dyeing Properties of Polyester Microfibers*, Textile Res. J., **65**, N° 2, 113-118 (1995)
- [NAK.00] T. Nakamura, R.R Bommur et Y. Kamishi, *Dyeing Properties of a Polyester Ultrafine Fiber*, Textile Res. J., **70**, N° 11, 961-968 (2000)
- [NAV.90a] J. Navratil, *Dyeing behaviour of aqueous solutions of dispersant free disperse dyes in the high-temperature dyeing of polyester (Part 1)*, JSDC, **106**, N°9, 283-288 (1990)
- [NAV.90b] J. Navratil, *Dyeing behaviour of aqueous solutions of dispersant free disperse dyes in the high-temperature dyeing of polyester (Part 2)*, JSDC, **106**, N° 10, 327-333 (1990)
- [ODV.83] J. Odvárka, J. Huňková, *The Influence of the Kinetics of Dissolution of Disperse Dyes on the Kinetics of Polyester Fiber Dyeing*, JSDC, **99**, 7/8, 207-212 (1983)
- [ODV.94] J. Odvárka et H. Schejbalová, *The effect of dispersing agents on the dyeing of polyester with a disperse dye*, JSDC, **110**, N° 1, 30-34 (1994)
- [OKA.93] M. Okamoto, in *Tomorrow's Ideas and Profits: Polyester 50 years of Achievement* (ed. D. Brunnschweiler and J.W.S. Hearle), Textile Institute, Manchester (1993)
- [OST.80] B. Ostrowska et A. Narebska, *Diffusion of Dyes in Polyester Fibers. II. Diffusion Coefficients From the Radial Distribution Curves*, J. Appl. Polym. Sci. **25**, 2845-2855 (1980)
- [PAR.73] G.D. Parfit, *Dispersion of powders in liquids (Second edition)*, Applied Science Publishers LTD, (1973)
- [PAR.91a] A.R. Partin, *Wet Processing of Polyester Microfiber Fabrics*, American Dyestuff Reporter, **80**, N°12, 43-56 (1991)
- [PAR.91b] A.R. Partin, *Wet Processing of Polyester Microfiber Fabrics*, American Dyestuff Reporter, **80**, N° 11, 45-49 (1991)
- [PAR.00] J.O. Park, C.R. Rene, M.S. O, A. Tonelli, G. Doucet et P. Russo, *Study of Dye Diffusion in Nylon 66 Fibers: Fluorescence Recovery after Photobleaching*,

- National Textile Center Annual Report, Code N° C99-S04, 3-10 (2000)
- [PAR.02] K.H. Park, M. Casetta et V. Koncar, *Diffusion of disperse dyes into microfibrils and conventional polyester fibres*, Coloration Technology Journal, Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, Issue 6, **118**, 319-324 (2002).
- [PAR.03a] K.H. Park et V. Koncar, *Dyeing Process modelling for Polyester microfibrils*, International industrial Simulation conference, ISC'2003, 9-12, June, Valencia, Spain (2003).
- [PAR.03b] K.H. Park et V. Koncar, *Diffusion of disperse dyes into super microfibrils*, World textile conference (3<sup>th</sup> Autex), 25-27, June, Lodz, Poland, (2003).
- [PAR.03c] K.H. Park et V. Koncar, *Diffusion of disperse dyes into super microfibrils*, Coloration Technology Journal, Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK Issue 5, **119**, 275-279 (2003).
- [PER.92] J. Perez, *Physique et Mécanique des Polymère Amorphes*, Technique et Documentation Lavoisier (1992)
- [PAT.59] D. Patterson et R.P. Sheldon, *The dyeing of polyester fibres with disperse dyes*, Trans. Faraday Soc., 1254-1264 (1959)
- [PET.73] R.H. Peters, *Theoretical Aspects of the Role of Fibre Structure in Dyeing*, JSDC, **89**, N° 11, 397-405 (1973)
- [PET.75] R.H. Peters, *Textile Chemistry*, vol III, The Physical Chemistry of Dyeing Elsevier Scientific Publishing Company (1975)
- [PET.96] A.T. Peters et H.S. Freeman, *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1996)
- [POP.84] C. Popescu et E. Segal, *Non-isothermal Kinetic Method in the Study of Dyeing Process*, JSDC, **100**, N° 12, 399-400 (1984)
- [POP.98] C. Popescu, *The kinetics of dyeing: a non-isothermal approach*, JSDC, **114**, N° 11, 336-341 (1998)
- [POR.74] J.J. Porter et M. White, *Saturation and diffusion of Disperse Red 11 in PET: effect of heatset temperature*, American Dyestuff Reporter, **63**, N° 3, 31-33 (1974)
- [PRI.79] J. Příkryl, J. Růžička et L. Burgert, *A New Method of Determining the Solubility of Disperse Dyes*, JSDC, **95**, N° 10, 349-351 (1979)
- [RAD.97] J. Radhakrishnam, U.P. Kanitkar et V.B. Gupta, *Dependence of disperse dye diffusion on the structure and morphology of oriented heat-set polyester fibres*,

- JSDC, **113**, N° 2, 59-63 (1997)
- [RAI.65] Raithey, *La teinture des fibres de polyester*, Imperial Chemical Industries Limited Dyestuffs, 3<sup>ème</sup> Edition, Lawrence & Co LTD, Octobre (1965)
- [REN.97] B.C. René, *L'art de teinture les microfibrés-suggestions d'un praticien*, L'industrie Textile, N° 1292, N° 11, 64-67 (1997)
- [RIV.92] J. Rivlin, *The Dyeing of Textile Fibers- Theory and Practice* (1992)
- [ROB.81] G.A.F. Roberts et R.K. Solanki, *Carrier Dyeing of Polyester Fibre Part III-The Role of Water in Solvent Dyeing*, JSDC, **97**, N° 5, 220-223 (1981)
- [RON.99] A. Tonelli, *Fundamental Dye Diffusion and Surface Treatment of Fibers*, National Textile Center Annual Report, Code N° C99-S04, 1-9(1999)
- [ROC.60] P. Rochas, *Chemiefarsen*, **10**, 666 (1960)
- [ROS.64] S. Rosenbaum, *Role of Sites in Dyeing, Part I: Equilibria, Rates, and Their Interdependence*, Textile Res. J., **34**, N° 2, 159-167 (1964)
- [SAA.93] E. Saadjian, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Polytechnica (1993)
- [SAL.60] V.S. Salvin et R.A. Walker, *Correlation between Colorfastness and Structure of Antraquinone Blue Disperse Dyes*, Textile Res. J., **30**, N° 5, 381-388 (1960)
- [SCH.02] S. Sharf, E. Cleve, E. Bach et E. Schollmeyer, *Three-Dimensional Flow Calculation in a Textile Dyeing Process*, Textile Res. J., **72**, N° 9, 783-788 (2002)
- [SCO.82] M.R. Scott, *Non-Carrier Concept of Dyeing Polyester*, American Dyestuff Reporter, **71**, N° 11, 40-73 (1982)
- [SHA.92] S. Shakra, I.K. Hakim et N.F. Ali, *Physico-chemical Study Of Antraquinone Disperse Dyes: Part I-Relationship between Dipole Moment, Light and Sublimation Fastness*, American Dyestuff Reporter, **81**, N° 9, 56-61 (1992)
- [SHI.79] T. Shibusawa, *Approximations Describing the Rate of Diffusion of Dye into an Infinite Cylinder and Plane Sheet from a Constant surface Concentration*, JSDC, **95**, N° 5, 175-177 (1979)
- [SHI.80] T. Shibusawa, *Polynomial Approximations Describing Rate of Dyeing from a Finite Bath*, JSDC, **96**, N° 6, 293-296 (1982)
- [SHI.85] T. Shibusawa, *Wide-ranging Polynomial Approximations to Wilson's and Hill's Equations*, JSDC, **101**, N° 7/8, 231-234 (1985)
- [SHI.86] T. Shibusawa, T. Endo, Y. Kameta and P. Rys, *Estimation of the thickness of*



- diffusional boundary layer by analyzing rate of dyeing data and by means of multiple membrane layer method*, Sen-I Gakkaishi, **42**, N° 12, T671-679 (1986)
- [SHI.88] T. Shibusawa, *The mathematical expression of rate constants in empirical rate of dyeing equations in disperse dyeing*, JSDC, **104**, N° 1, 28-33 (1988)
- [SHI.94] T. Shibusawa, *Effect of Dispersants on the Sorption Isotherm of Nonionic Dyes on Polymers from Water*, SEB-I GAKKAISHI, **50**, N° 12, 605-607 (1994)
- [SHI.95] T. Shibusawa et T. Nakamura, *Multimodal Sorption of Nonionic Dyes with Two Amino Groups by Various Polymers from Water*, J. Appl. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **33**, 159-165 (1995)
- [SHI.96] T. Shibusawa, *Diffusion of Disperse Dyes on Nylon 6*, Textile Res. J., **66**, N° 7, 421-428 (1996)
- [SHI.00] J. Shin et M. Bide, *Dye distribution in the dyeing of mixed denier polyester fabrics*, JSDC, **116**, Octobre, 305-309 (2000)
- [SHO.90] J. Shore, *Colorants and Auxiliaries Volume I: Colorants*, Society of Dyers and Colourists (1990)
- [SHU.92] S.R. Shukla et S.S Dhuri, *A Practical Application Of The Kubelka-Munk Theory In Polyester Dyeing*, American Dyestuff Reporter, **81**, N°4, 32-52 (1992)
- [SIC.00] W.J. Sichina, *DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics*, PerkinElmer, <http://www.thermal-instruments.com/application/PETech-40.PDF> (2000)
- [SID.83] S.A. Siddiqui, *Determining the Solubility Parameter of Dyes*, American Dyestuff Reporter, **72**, N° 3, 30-33 (1983)
- [SMI.99] B. Smith, *Optimizing Dyeing Process Control Through Improved Modeling*, National Textile Center Annual Report, Code N° C99-S02, 1-8 (1999)
- [SMI.00] B. Smith, K. Beck, W. Jasper et G. Lee, *Optimizing Dyeing Process Control Through Improved Modeling*, National Textile Center Annual Report, Code N° C99-S02, 1-10 (2000)
- [STE.69] C.V. Stead, *Developments in Azo Colorants*, JSDC-Rev. Prog. coloration, N° 6 1967-N° 9 1969, **1**, 23-30 (1969)
- [STE.81] D.M. Stevenson, D.G. Duff et D.J. Kirkwood, *The behaviour of Dyes in Aqueous Solutions Part II-Anionic Dye-Nonionic Surfactant Interactions*, JSDC, **97**, N° 1, 13-17 (1981)

- [SUN.79] S.V. Sunthakar et V. Thanumoorthy, *Disperse Dyes: Dyeing Properties and Fastness of Azo Dyes*, Textile Res. J., **49**, N° 2, 126-128 (1979)
- [SWE.76] G.E. Sweet et J.P. Bell, *Relations Between Dye Diffusion and Fiber Structure in Nylon 6*, Textile Res. J. **46**, N° 6, 447-452 (1976)
- [TAB.01] I. Tabata, J. Lyu, S. Cho, T. Tominaga et T. Hori, *Relationship between the solubility of disperse dyes and the equilibrium dye adsorption in supercritical fluid dyeing*, Color. Technol., **117**, 346-351 (2001)
- [TEL.91] M.D. Teli et N.M. Prasad, *Influence Of Thermal Modification Of Carrier-Free Dyeable Polyester On Dyeability With Disperse Dyes*, American Dyestuff Reporter, **80**, N° 6, 18-20 (1991)
- [TEL.94a] M.D. Teli et A.K. Nayak, *Evaluating The Disperse Dyeability of Polyester In Fabric Form: Part I*, American Dyestuff Reporter, **83**, N°3, 36-42 (1994)
- [TEL.94b] M.D. Teli et A.K. Nayak, *Evaluating The Disperse Dyeability Of Polyester: Part II-Fabrics And Yarns*, American Dyestuff Reporter, **83**, N°5, 29-34 (1994)
- [TEL.94c] M.D. Teli et A.K. Nayak, *Evaluating The Disperse Dyeability Of Polyester Heat Set and Dyed Fabric From: Part III*, American Dyestuff Reporter, **83**, N°6, 30-33 (1994)
- [TEL.98] M.D. Teli, R. Ganapathi et B.R. Rao, *Improving on Dyeing Of Microfibers*, American Dyestuff Reporter, **87**, N° 7, 37-39 (1998)
- [TEL.93a] Polyester: 50 years of achievement, The Textile Institute (1993)
- [TEL.98b] Physical Properties of Textile Fibres, The Textile Institute (1993)
- [UDD.02] Z. Uddin, M. Watanabe, H. Shirai et T. Hirai, *Dyeing Conventional and Microfiber Polyester with Disperse Dyes*, Textile Res. J. **72**, N° 1, 77-82 (2002)
- [URB.74] A. Urbanik, *Equation for Diffusion-Controlled Dyeing form a Finite Bath Simplified Rate of Dyeing*, JSDC, **90**, N° 12, 444-445 (1974)
- [URB.76] A. Urbanik, *Further Equations for Approximating the Rate of Dyeing Curve in Diffusion-Controlled Processes*, JSDC, **92**, N° 10, 377-379 (1976)
- [VEL.00] S. Veleva, A. Georgieva et D. Pischev, *A kinetic study on the dissolution of disperse dyes in the presence of intensifying additives*, JSDC, **116**, 5/6, 174-176 (2000)
- [VEN.74] K. Venkatamaran, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol VII, Academic Press (1974)
- [VEN.97] V. Ventenat et P. Viallier, *Origine du Comportement des Microfibres en*

- Teinture*, 62<sup>ème</sup> Congrès de l'ACIT-Epinal, Octobre, France (1997)
- [VIA.97] P. Viallier, C. Jordan et M. Mzabih, *Comportement tinctorial des microfibres- L'origine des problèmes*, L'industrie Textile, N° 1293 Decembre, 71-74 (1997)
- [VIA.01] P. Viallier et G. Jordan, *Nylon 6.6 dyeing behaviour for fibers of different levels of fineness*, Color. Technol., **117**, 30-34 (2001)
- [VIC.54] T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing (Second edition)*, Published for Imperial chemical industries limited by Oliver and Boyd (1954)
- [VIC.92] T. Vickerstaff, *History of the dyeing of Terylene (a view from 1951)*, JSDC, **108**, N° 9, 365-366 (1992)
- [VON.81] H.U. Von der Eltz, *Rapid Dyeing of Polyester Fibers*, American Dyestuff Reporter, **70**, N° 4, 30-32 (1981)
- [WAR.95] S.B. Warner, *Fiber Science*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1995)
- [WEL.00] A. Welham, *The Theory of dyeing (and the secret of life)*, JSDC, **116**, N° 5/6, 140-143 (2000)
- [WHI.60] H.J. White, *Some Theoretical Considerations of the Dyeing of Cellulose Acetate with Disperse Dyes*, Textile Res. J., **30**, N° 5, 329-338 (1960)
- [WHI.92] J.R. Whinfield, *The early years of polyester*, JSDC, **108**, N° 9, 363-364 (1992)
- [WIE.92] D. Wiegner, *La teinture de microfibres de polyester et de polyamide*, *International Textile Bulletin*, 3/92, 23-40 (1992)
- [WIL.48] A.H. Wilson, *A Diffusion Problem in which the Amount of Diffusing Substance is Finite. I.*, Philosophical Magazine, 48-58 (1948)
- [WIL.55] M.L. Williams, R.F. Landel et J.D. Ferry, *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*, J. Amer. Chem. Soc., **77**, N°7, 3701-3706 (1955)
- [WOR.74] D.L. Worth, *The Diffusion of Disperse Dyes into Nylon 66 Fibers: Dry Heat and Steam Fixation*, Textile Res. J., **44**, N° N° 7, 483-489 (1974)
- [YAS.93] T. Yasui and T. Matura, in *Tomorrow's Ideas and Profits: Polyester 50 years of Achievement* (ed. D. Brunnschweiler and J.W.S. Hearle), Textile Institute, Manchester (1993)

# *ANNEXES*

## Annexe 1

Tableau A1 Stabilité du polyester vis-à-vis de différents produits chimiques

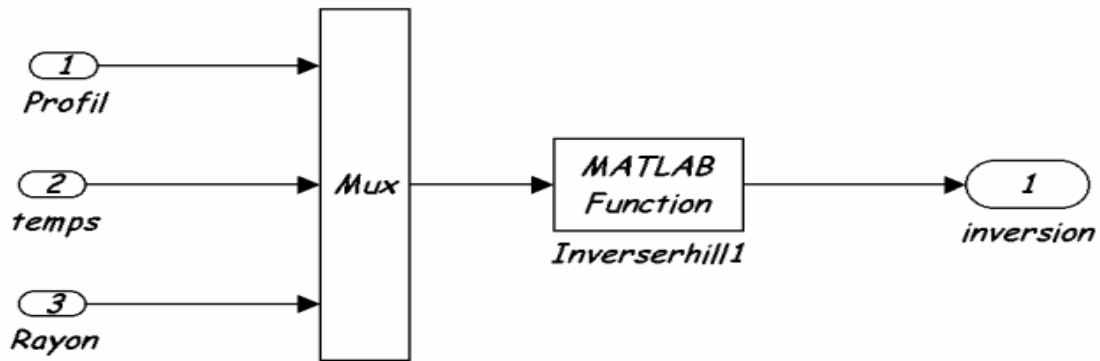
Solvant	Température ambiante	A chaud*
Hydrocarbures aliphatiques, essence	stable	stable
Benzène, toluène, xylène	stable	stable
Chlorure de méthylène	stable	
Chloroforme	stable	stable
Tétrachlorure de carbone	stable	
Perchloréthylène, trichloréthylène	stable	stable
Chlorobenzène	stable	
o-Dichlorobenzène	stable	soluble
Phénol (à 80%)	stable	soluble
o-Chlorophénol		soluble
m-Crésol	stable	soluble
Nitrobenzène	stable	soluble
Méthanol, éthanol	stable	stable
Glycol	stable	soluble au bout d'un certain temps
Alcool benzylique	stable	soluble
Acétone	stable	
Cyclohexanone	stable	stable
Dioxane	stable	stable
Acétate d'éthyle	stable	stable
Acide formique	stable	stable
Acide acétique glacial	stable	stable
Diméthylformamide	stable	
Hydrate d'éthylènediamine	stable	
N-Méthylpyrrolidone	stable	soluble
Pyridine	stable	
Sulfure de carbone simple	stable	
Acide sulfurique dilué	stable	
Acide sulfurique concentré	soluble	
Acide chlorhydrique concentré	stable	décomposition lente
Acide nitrique concentré	décomposition lente	décomposition
Acide phosphorique concentré	stable	décomposition lente
Alcali dilué	stable	saponification superficielle
Carbonate de soude à 10%	stable	stable
Hypochlorite de soude, solution	stable	stable
Chlorite de sodium, solution	stable	stable
Eau oxygénée concentrée	stable	stable
Bichromate de potassium, solution		stable
"Hydrosulfite" (dithionite de sodium), solution	stable	stable

\* : à chaud signifie à la température d'ébullition du solvant

La mention stable indique que la fibre ne subit pas de modification visible

## Annexe 2

### (a) Sous bloc de l'inversion de modèle de Hill

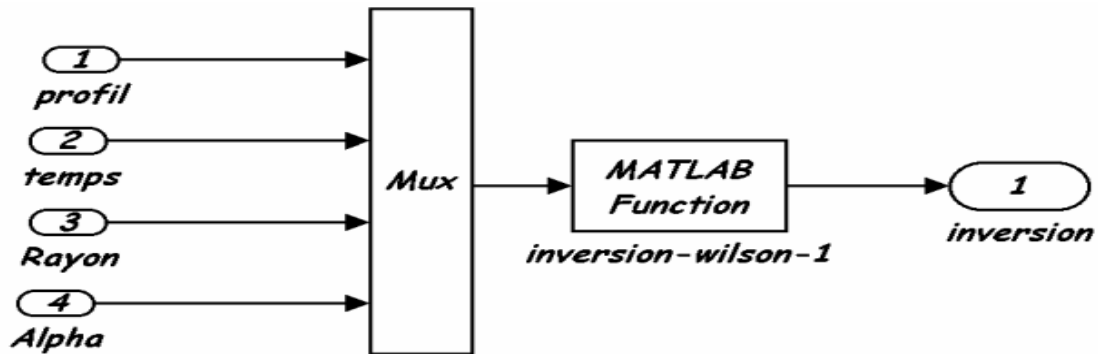


### *Inverserhill1.m*

```

% fonction d'inversion de l'équation de hill cas du bain infini
function k=inverserhill1(u)
% rayon de la fibre
r=u(3);
% Mt/Minfini pour le cas de Hill
mt=u(1);
% le temps une heure
t=u(2);
% les 5 premiers bn pour le cas de Hill
bn= [2.4048 5.5201 8.6537 11.7915 14.];
% formulation et résolution de l'équation totale
for j=1:length(t)
if t(j)==0
k=0;
else
kimo=strcat('-',num2str(4),'*exp(-Df*',num2str(bn(1)^2),'*',num2str(t(j)),',',num2str(r),'^2)',',',num2str(bn(1)^2));
for i=2:length(bn)
kimo=strcat(kimo,strcat('-',num2str(4),'*exp(-Df*',num2str(bn(i)^2),'*',num2str(t(j)),',',num2str(r),'^2)',',',num2str(bn(i)^2)));
end
kimo=strcat(num2str(mt(j),14),'=1',kimo);
k=str2num(char(solve(kimo)));
end
end
    
```

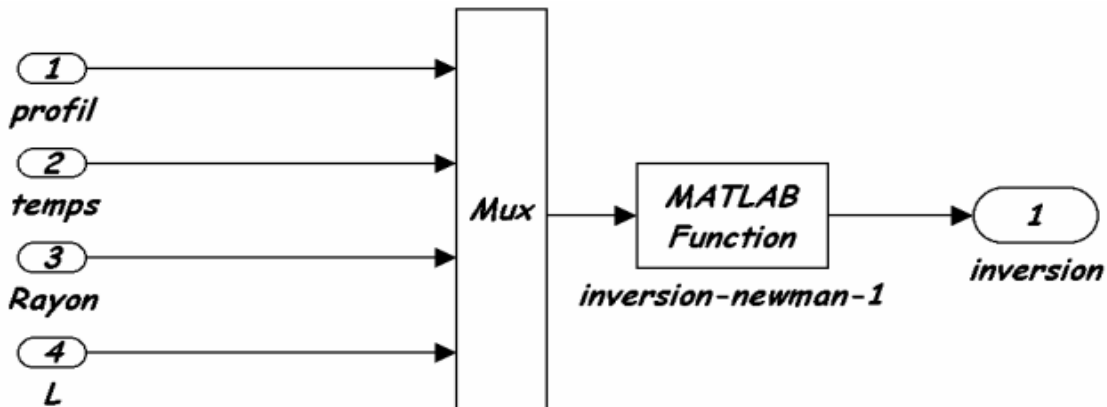
(b) Sous bloc de l'inversion de modèle de Wilson



**Inversion-wilson-1.m**

```
% fonction d'inversion de l'équation de wilson cas de bain fini
function k=inverserwilson1(u)
% rayon de la fibre
r=u(3);
% alpha= Q/K "Q": rapport de bain; "K":coefficient de partage
alpha=u(4);
% Mt/Minfini pour le cas de wilson
mt=u(1);
% le temps
t=u(2);
% les bn pour le cas de wilson
bn =[ 3.50924340528156    6.46392617160145    9.44134461602055    12.4536806124074    15.4957089761373 ];
% formulation et résolution de l'équation totale
for j=1:length(t)
if t(j)==0
k=0;
else
kimo=strcat('-',num2str(4*alpha*(1+alpha)),'*exp(-
Df*',num2str(bn(1)^2),'*',num2str(t(j)),'/',num2str(r^2),')/',num2str(4+4*alpha+alpha^2*bn(1)^2));
for i=2:length(bn)
kimo=strcat(kimo,strcat('-',num2str(4*alpha*(1+alpha)),'*exp(-
Df*',num2str(bn(i)^2),'*',num2str(t(j)),'/',num2str(r^2),')/',num2str(4+4*alpha+alpha^2*bn(i)^2)));
end
kimo=strcat(num2str(mt(j),7),'=1',kimo);
k=str2num(char(solve(kimo)));
end
end
```

(c) Sous bloc de l'inversion de modèle de Newman



**Inversion-newman-1.m**

*% fonction d'inversion de l'équation de Newman cas de bain infini stationnaire*

*function k=inversernewman1(u)*

*% rayon de la fibre*

*r=u(3);*

*% paramètre de dimensionnement de la couche de séparation*

*L=u(4);*

*% Mt/Minfini pour le cas de newman*

*mt=u(1);*

*% le temps*

*t=u(2);*

*% les bn pour le cas de newman (dépendent du paramètres L)*

*bn =[1.2558 4.0795 7.1558 10.2710 13.3984 ];*

*% formulation et résolution de l'équation totale*

*for j=1:length(t)*

*if t(j)==0*

*k=0*

*else*

*kimo=strcat('-',num2str(4),'\*exp(-Df\*',num2str(bn(1)^2),'\*',num2str(t(j)),',',num2str(r^2),')',num2str(bn(1)^2\*(1+bn(1)^2/L^2)));*

*for i=2:length(bn)*

*kimo=strcat(kimo,strcat('-',num2str(4),'\*exp(-Df\*',num2str(bn(i)^2),'\*',num2str(t(j)),',',num2str(r^2),')',num2str(bn(i)^2\*(1+bn(i)^2/L^2))));*

*end*

*kimo=strcat(num2str(mt(j),20),'=I',kimo);*

*k=str2num(char(solve(kimo)));*

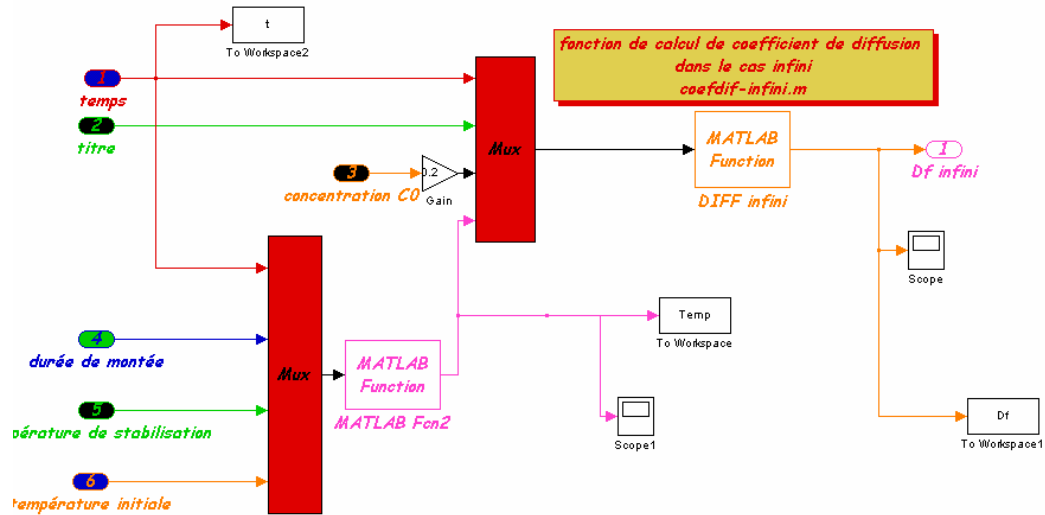
*end*

*end*



## Annexe 3

## Blocs de Simulation Teinture (SIMULINK)

***Coefficientinfini.m (pour le bloc de DIFF infini)***

```
function df=coefdifinfini(u)
```

```
alpha=1.70842e-12*u(4)-6.46132e-10;
```

```
beta=4.81008e-12*u(4)-1.80976e-9;
```

```
ai=alpha*log(u(2))+beta;
```

```
bi=0.029217972*(u(3))^-0.9259044;
```

```
ci=0.00176*u(4)-0.65848;
```

```
di=0.43519185*(u(3))^-0.067387698;
```

```
df=ai*(u(1)^bi)*exp(-ci*u(1)^di);
```

***Profiletemp.m (pour le bloc de MATLAB Fon2)***

```
function z=profiletemp(u)
```

```
if u(1)<(60*u(2))
```

```
z=u(4)+((u(3)-u(4))/(60*u(2)))*u(1);
```

```
else
```

```
z=u(3);
```

```
end
```

## **Résumé**

Ce travail analyse les différentes propriétés de teinture des microfibrilles de polyester (isothermes de teinture, dynamique et coefficient de diffusion) pour les différentes conditions expérimentales telles que :

- titre de fibre (0.07dtex, 0.22dtex, 0.56dtex et 1.46dtex),
- température de bain (110°C, 120°C et 130°C) et
- concentration initiale en colorant (de 1 % d'owf à 16 % d'owf)

La modélisation de diffusion à travers le coefficient de diffusion en fonction du temps en considérant tous les paramètres de teinture a été effectuée et la simulation (teinture virtuelle) utilisée dans notre modèle de diffusion est présentée.

Pour identifier les paramètres du modèle de diffusion, nous avons utilisé la méthode d'optimisation basée sur les algorithmes génétiques. Les résultats de simulations du coefficient de diffusion et de la dynamique de teinture sont comparés aux résultats obtenus à partir des expériences au laboratoire afin de valider le modèle global de teinture.

Dans la section finale, la simulation de l'évolution de la concentration de colorant absorbé dans des fibres est effectuée en fonction du temps avec le profil de température imposé initialement en utilisant le modèle global du processus de teinture. Le logiciel de simulation (SIMULINK et MATLAB) a été utilisé pour réaliser les simulations numériques.

### **Mot-clés**

Algorithmes génétiques, Diffusion, Isotherme, Microfibre de polyester, Modélisation

## **Abstract**

This work deals with the differences of dyeing properties for the polyester micro fibers with different experimental conditions as:

- fiber count (0.07dtex, 0.22dtex, 0.56dtex and 1.46dtex),
- dye bath temperature (110°C, 120°C and 130°C) and
- initial dye concentration (from 1 % of owf to 16 % of owf)

The development of diffusion model in function of dyeing time, considering all dyeing parameters and the dyeing process simulation using our diffusion model have been realized. Model parameters have been identified by the genetic algorithm based optimization method. The simulation results of the diffusion coefficient and the dyeing process dynamics are compared to experimental results in order to validate the global dyeing process model.

Finally, the simulation of the dye concentration absorbed by fibers is realized in function of the time with the temperature profile imposed initially using global dyeing model. The modeling software (SIMULINK and MATLAB) has been used to realize numerical simulations.

### **Keywords**

Genetic algorithms, Diffusion, Isotherm, Polyester microfibrilles, Modelling.